

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

APPLICATION DE LA ZÉOLITE
DANS LA FABRICATION DE PAPIERS À VALEUR AJOUTÉE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
JEAN BENOÎT THIBODEAU

MARS 2005

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Bruno Chabot pour l'orientation de mon projet et ses conseils judicieux. Je tiens à souligner sa grande disponibilité, sa patience et son soutien moral qui ont été grandement appréciés.

Je tiens aussi à remercier mon codirecteur, le Docteur Claude Daneault, pour son expérience et pour m'avoir donné la possibilité de faire une maîtrise en pâtes et papiers.

Je remercie également mes collègues à la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignés.

J'aimerais aussi remercier ma femme Amélie pour son soutien, ses encouragements et sa présence tout au long de la réalisation de ce projet.

Finalement, je voudrais remercier mes parents, Sandra et Jean, ainsi que ma sœur Isabelle pour leur soutien et leurs encouragements.

Mars 2005

Résumé

La zéolite synthétique de type A a remplacé avec succès les phosphates dans l'industrie des détergents depuis un certain temps. Elle est employée pour améliorer l'efficacité des détergents en eau dure à cause de sa capacité élevée d'échange ionique au niveau du calcium. Nous avons étudié cette propriété pour enlever les ions libres de calcium de l'eau blanche dans la fabrication du papier à base de pâte mécanique contenant du carbonate de calcium comme charge minérale.

Le carbonate de calcium s'avère une alternative intéressante à la glaise actuellement utilisée car il possède des caractéristiques optiques supérieures à la glaise pour un coût similaire. Cependant, le carbonate de calcium a tendance à se dissoudre en milieu acide pour produire des ions calcium et du gaz carbonique dans les eaux blanches. Les ions calcium peuvent alors réagir avec certains composés du bois (matières dissoutes et colloïdales) présents dans l'eau blanche, ce qui favorise la formation de dépôts, affecte l'opération de la machine à papier et diminue la qualité du papier produit.

Les papiers à valeur ajoutée sont principalement constitués de pâte thermomécanique (PTM). D'énormes quantités d'eau blanche sont requises pour opérer un atelier de raffinage de PTM. Puisque ce procédé de fabrication des papiers à valeurs ajoutée fonctionne à un pH acide, la présence du carbonate de calcium dans l'eau blanche aura un impact très négatif sur les opérations de raffinage et de fabrication du papier.

L'objectif de l'étude est d'évaluer l'efficacité d'une zéolite synthétique de type A, à enlever les ions de calcium et son influence sur la recirculation des systèmes d'eau blanche. Nous avons étudié l'effet de divers paramètres et conditions d'opération. Les résultats ont démontré que la zéolite A est très efficace à enlever les ions libres de calcium de l'eau blanche. La conductivité, le temps de réaction, la température, le contenu de fibres et la concentration d'extractifs dans le bois n'ont eu aucun impact majeur sur la capacité de séquestration d'ions calcium par la zéolite. De plus, la combinaison acide phosphorique et zéolite contribue à maintenir une concentration

d'ions calcium très faible dans le système de recirculation d'eau blanche et améliore les propriétés optiques.

Mars 2005

Mots Clés

Zéolite, Carbonate de calcium, Détergent, Conductivité, pH, Temps de réaction, Séquestration, Pâtes mécaniques, Charges minérales, Acide Phosphorique, Dissolution, Recirculation, Blancheur ISO, Opacité ISO, Eau Blanche.

Table des Matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots Clés.....	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Constituants d'une suspension fibreuse.....	3
1.1.1 La fibre.....	3
1.1.1.1 Cellulose.....	4
1.1.1.2 Hémicelluloses	5
1.1.1.3 Lignine	5
1.1.2 L'eau	6
1.1.2.1 Eaux blanches.....	8
1.1.2.2 Fermeture des circuits d'eau blanche	9
1.1.3 Les pâtes	10
1.1.3.1 Pâtes mécaniques	10
1.1.3.2 Pâtes chimiques	11
1.1.4 Les charges minérales	12
1.1.4.1 Kaolin.....	13
1.1.4.2 Talc.....	14
1.1.4.3 Carbonate de calcium	15
1.1.5 Problématique	16

1.1.5.1	Oxalate de sodium.....	20
1.1.5.2	Sulfite de sodium et autres agents de blanchiment	21
1.1.5.3	Acide phosphorique	23
1.1.5.4	Comparaison de l'efficacité de différents inhibiteurs potentiels	24
1.1.5.5	Technologie AT TM PCC.....	25
1.1.5.6	Dioxyde de carbone.....	26
1.2	Zéolites.....	31
1.2.1	Historique	32
1.2.2	Composition et structure des zéolites	33
1.2.3	Capacité échangeuse d'ions	37
1.2.4	Sélectivité des zéolites.....	40
1.2.5	Carbonate de calcium versus zéolite.....	41
1.2.6	Utilisation de la zéolite dans les pâtes et papiers.....	41
	Chapitre 2 - Méthodologie	43
2.1	Caractéristique des pâtes utilisées.....	43
2.1.1	Pâte thermomécanique non blanchie	43
2.1.2	Autres pâtes	44
2.1.3	Pâte provenant de la caisse d'arrivée	44
2.2	Caractéristiques des différents types de charges minérales	45
2.2.1	Carbonate de calcium	45
2.2.2	Zéolite.....	45
2.3	Autres ingrédients	46
2.3.1	Matières dissoutes et colloïdales	46
2.3.2	Eau blanche.....	47
2.3.3	Acides	47
2.4	Protocole expérimental pour l'étude des paramètres ayant une influence sur la capacité de séquestration.....	48
2.5	Protocole expérimental de l'application de la zéolite sur la recirculation de l'eau blanche d'une machine à papier.....	51
	Chapitre 3 - Résultats	55
3.1	Impact des différents paramètres	55

3.1.1	Étude préliminaire de l'efficacité de la zéolite	55
3.1.2	Effet de la conductivité.....	57
3.1.3	Effet de la variation de la concentration en carbonate de calcium.....	60
3.1.4	Effet de la température.....	62
3.1.5	Effet du pH	64
3.1.6	Effet du temps de contact	66
3.1.7	Effet du temps de réaction	68
3.1.8	Effet de la présence des matières dissoutes et colloïdales (MDC).....	70
3.1.9	Effet de la consistance de la pâte	72
3.1.10	Effet des différents types de pâtes.	73
3.1.10.1	Pâte Kraft et pâte thermomécanique blanchie et non blanchie	74
3.1.10.2	Effet d'un mélange de pâte typique pour papier supercalandré.....	75
3.1.11	Effet du type d'eau blanche	76
3.1.12	Effet d'une pâte provenant de la caisse d'arrivée	77
3.2	Effet de la recirculation de l'eau blanche.....	78
3.2.1	Influence de la recirculation sur la dissolution du carbonate de calcium.....	79
3.2.2	Influence du type d'acide sur la recirculation de l'eau blanche	80
3.2.3	Impact du dosage de la zéolite 4A sur la concentration d'ion calcium libre durant la recirculation des eaux blanches.	82
3.2.4	Impact sur les propriétés optiques	85
3.2.4.1	La blancheur	85
3.2.4.2	L'opacité.....	87
Chapitre 4 - Conclusions.....		89
Bibliographie.....		92

Liste des Figures

Figure 1.1	Cellulose : Motif de cellobiose	4
Figure 1.2	Charge de surface d'une fibre	6
Figure 1.3	Structure chimique du kaolin	13
Figure 1.4	Illustration microscopique de la glaise.....	14
Figure 1.5	Particules sphériques et agrégat de carbonate de calcium de forme rhomboédrique à gauche et de forme scalénohédrique à droite	16
Figure 1.6	Comparaison de l'efficacité entre différents inhibiteurs.....	24
Figure 1.7	Diagramme simplifié du procédé de fabrication du papier.....	30
Figure 1.8	Unité de construction des zéolites	34
Figure 1.9	Modèle de structure de zéolites.....	35
Figure 1.10	Unité sodalite de zéolite.....	35
Figure 1.11	Morphologie d'une zéolite de type A, VALFOR 100.....	36
Figure 1.12	Mécanisme de séquestration chez la zéolite	39
Figure 2.1	Montage expérimental pour l'étude de la séquestration des ions calcium	48
Figure 2.2	Montage expérimental pour l'étude de la séquestration des ions calcium avec recirculation de l'eau blanche.....	51
Figure 3.1	Effet de la séquestration des ions calcium provenant du CaCl_2 par la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée.....	56
Figure 3.2	Effet de la séquestration des ions calcium provenant du CaCl_2 par la zéolite 4A dans l'eau blanche.....	57
Figure 3.3	Effet de la conductivité sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée.....	59
Figure 3.4	Effet de la conductivité sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche	59
Figure 3.5	Effet de la concentration en carbonate de calcium sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée.....	60
Figure 3.6	Effet de la concentration en carbonate de calcium sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche.....	61
Figure 3.7	Effet de la température sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée.....	63
Figure 3.8	Effet de la température sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche	63

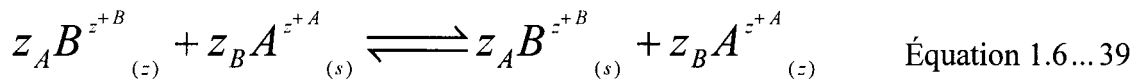
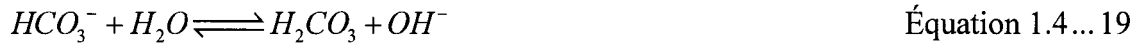
Figure 3.9	Effet du pH sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée	64
Figure 3.10	Effet du pH sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche	65
Figure 3.11	Effet du temps de contact sur la stabilité du complexe calcium-zéolite (Expérience réalisée sans contrôleur de pH)	67
Figure 3.12	Effet du temps de contact sur la stabilité du complexe calcium-zéolite (Expérience réalisée avec un contrôleur de pH = 5).....	68
Figure 3.13	Effet du temps de réaction sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée.....	69
Figure 3.14	Effet du temps de réaction sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche	69
Figure 3.15	Effet des matières dissoutes et colloïdales sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée.....	71
Figure 3.16	Effet des matières dissoutes et colloïdales sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche.....	72
Figure 3.17	Effet de la consistance de la pâte sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A.....	73
Figure 3.18	Effet des petites fibres provenant de différentes sources de pâtes sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A	74
Figure 3.19	Effet d'un mélange pour papier supercalandré sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A	75
Figure 3.20	Effet d'une eau blanche d'une machine à papier sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A	76
Figure 3.21	Effet de la suspension fibreuse provenant de la caisse d'arrivée sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A	77
Figure 3.22	Effet de la recirculation sur une charge initiale de 1000 mg/L en carbonate de calcium.....	79
Figure 3.23	Influence du type d'acide lorsqu'il y a 200 mg/L en carbonate de calcium sous un pH 5	81
Figure 3.24	Influence du type d'acide lorsqu'il y a 1000 mg/L en carbonate de calcium sous un pH de 5	82
Figure 3.25	Impact de la recirculation sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 0 g/L.....	83
Figure 3.26	Impact de la recirculation sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 0,22 g/L.....	84
Figure 3.27	Impact de la recirculation sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 0,5 g/L.....	85

Figure 3.28	Fluctuation de la blancheur ISO lors de la recirculation pour trois types d'acides	86
Figure 3.29	Fluctuation de l'indice d'opacité ISO lors de la recirculation pour trois types d'acides	87

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Formule élémentaire, capacité échangeuse de cation et degré de blancheur des zéolites	37
Tableau 1.2	Capacité d'échange de diverses zéolites	38
Tableau 2.1	Caractéristiques de la pâte TMP-NB	43
Tableau 2.2	Caractéristiques de la pâte TMP-B et de la pâte Kraft blanchie	44
Tableau 2.3	Caractéristiques de la pâte provenant de la caisse d'arrivée de la machine N° 10	45
Tableau 2.4	Caractéristique de la zéolite VALFOR 100	46
Tableau 2.5	Caractéristiques des eaux blanches provenant du filtre à disques de la machine à papier N° 5	47

Liste des Équations



$$A_S \equiv \frac{Z_A m_{AY_{ZA}}}{Z_A m_{AY_{ZA}} + Z_B m_{BY_{ZB}}} \equiv \frac{Z_A m_S^A}{Z_A m_S^A + Z_B m_S^B} \quad \text{Équation 1.7 ... 39}$$

$$A_Z \equiv \frac{\text{no. _ equivalents _ de _ l'\'echange _ cation _ A}}{\text{total _ d'\'equivalent _ des _ cations _ dans _ la _ z\'eolite}} \quad \text{Équation 1.8 ... 39}$$

Liste des Abréviations

TMP-B	Pâte thermomécanique blanchie
TMP-NB	Pâte thermomécanique non-blanchie
Kraft-B	Pâte chimique produite par procédé Kraft blanchie
GCC	Ground Calcium Carbonate
PCC	Precipitated Calcium Carbonate
PTM	Pâte thermomécanique

Chapitre 1 - Introduction

L'industrie papetière utilise de plus en plus de produits autres que la fibre cellulosique dans la fabrication du papier. Il s'agit dans ce cas de remplacer les fibres par un produit moins dispendieux tout en maintenant un grammage constant. Une de ces alternatives consiste à ajouter des charges minérales à la suspension fibreuse. Depuis quelques années, les pigments ou charges minérales tiennent une place grandissante dans tous les types de papier, du papier fin au papier journal en passant par tous les types de papiers spécialisés. On retrouve sur le marché toute une variété de pigments ainsi que les différents motifs d'utilisation.

Les raisons qui poussent les industries à utiliser des produits minéraux dans la fabrication du papier sont très nombreuses et différentes. Il serait possible de classer ces raisons en deux grandes catégories soit l'utilisation de pigments afin de réduire les coûts de production ou afin d'améliorer la qualité du papier.

Les imprimeurs jouent un grand rôle dans l'influence de la consommation de ces pigments par l'industrie papetière. Afin de répondre à la demande de plus en plus rigoureuse des imprimeurs, les usines se doivent de produire un papier avec une surface de grande qualité. Le développement de la technologie a joué un grand rôle dans l'utilisation des charges minérales, la quantité de pigments ajoutée peut représenter entre 3 et 30% massique et peut même aller jusqu'à 38% massique de la composition du papier pour les papiers supercalandrés [1,2]. Cependant, la quantité de charges minérales que l'on peut ajouter pour la fabrication du papier est limitée par différents facteurs tels que la diminution de la résistance mécanique, la difficulté de rétention, l'augmentation des dépôts sur la machine, etc.

Les charges minérales que l'on rencontre le plus couramment dans l'industrie papetière sont le kaolin, le carbonate de calcium, le talc (silicate de magnésium) et le dioxyde de titane [3]. Le kaolin est le pigment le plus utilisé en Amérique du Nord en raison de

l'abondance des dépôts de glaise par contre en Europe, c'est le carbonate de calcium sous forme de craie qui est le plus utilisé.

Avec l'ouverture des marchés internationaux, les producteurs recherchent des pigments encore plus blancs afin d'obtenir une meilleure qualité de papier tout en maintenant leur coût d'opération. Le carbonate de calcium sous forme précipitée (PCC) et le carbonate de calcium naturel traité mécaniquement (GCC) s'avèrent des alternatives intéressantes. Le carbonate de calcium est reconnu pour sa blancheur supérieure au kaolin et son coût équivalent à la glaise régulière ce qui lui confère une attention particulière dans la production de papiers à haute valeur ajoutée.

Cependant, son incorporation dans la fabrication des papiers à base de pâte mécanique est très lente puisque le carbonate de calcium a tendance à se dissoudre en milieu acide produisant ainsi des ions calcium et du gaz carbonique. L'augmentation de la concentration d'ions calcium dans le système d'eau blanche peut causer plusieurs problèmes en réagissant avec les matières dissoutes et colloïdales du bois pour favoriser la formation de dépôts collant en affectant l'efficacité de l'opération de la machine à papier. Ceci pourra aussi avoir comme conséquence de diminuer la qualité du papier produit [4]. De plus, l'ajout de carbonate de calcium à une suspension de pâte mécanique a tendance à provoquer une augmentation du pH aux environs de 8 à 10 causant par le fait même un jaunissement du papier produit à cause de la présence de la lignine dans ce type de pâte.

Dans le cadre de ce projet, nous proposons d'utiliser une zéolite, déjà utilisée dans l'industrie des détergents pour améliorer l'efficacité des détergents synthétiques en eau dure, pour séquestrer les ions calcium libres dans les eaux blanches de la machine à papier afin de limiter les effets néfastes de la dissolution du carbonate de calcium. Nous évaluerons l'impact de différents paramètres tels que la concentration en ions calcium, la conductivité, la température et le pH sur l'efficacité de séquestration des ions calcium par une zéolite de type 4A. Nous observerons aussi l'effet que pourrait avoir la recirculation d'une eau blanche contenant de la zéolite et du carbonate de calcium sur la

séquestration des ions calcium et des différentes propriétés optiques telles que la blancheur ISO et l'opacité ISO sur la feuille de papier produite.

1.1 Constituants d'une suspension fibreuse

De nos jours, le bois, source de fibres, est la matière première la plus utilisée afin de produire du papier. Cependant, il arrive à l'occasion que d'autres sources de fibres telles que le coton ou des fibres d'eucalyptus par exemple, soient employées exceptionnellement pour produire certains grades de papier. Il serait possible de définir le papier comme étant une feuille de fibres feutrée formée sur une toile fine à partir d'une suspension aqueuse [3].

1.1.1 La fibre

La fibre, qui est la composante principale du papier, est quant à elle, composée majoritairement de cellulose. Elle se définit alors comme étant : une cellule généralement allongée ou tubulaire, mince et très petite obtenue à partir de plantes ou de végétaux [5]. C'est ainsi que le bois fournit à l'échelle mondiale environ 93% des fibres cellulosiques vierges [6]. Ceci fait donc du bois la source la plus abondante de fibres cellulosiques propre à la fabrication du papier en raison de son riche contenu en matière cellulosique, de sa grande disponibilité et de son coût d'exploitation abordable.

Le bois est aussi une ressource naturelle renouvelable qui se classe en deux grandes familles. Tout d'abord, les conifères sont des gymnospermes qui produisent des graines et/ou des cônes avec pollen [5]. Les conifères, mieux connus sous l'appellation de résineux ou bois mou «softwood», sont la source principale de fibres longues dans la fabrication du papier. L'épinette, le pin gris et le sapin baumier sont les principales essences utilisées pour la qualité de leurs fibres longues et ces arbres forment la grande majorité de la composition de la forêt boréale que l'on retrouve au Québec. Pour la deuxième famille, on parlera plutôt des angiospermes. Cette famille inclut les feuillus ou bois durs «hardwood» qui possèdent des fibres courtes. Les feuillus fournissent une quantité de fibres appréciables mais ils sont moins utilisés dans l'industrie papetière.

Les fibres contenues dans le bois sont constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. On y retrouve aussi en petite quantité des résines et des acides gras que l'on appelle matières extractibles. Celles-ci ne sont pas totalement éliminées lors de la mise en pâte, phénomène servant à mettre en suspension les fibres avant de former le papier [3], causant ainsi beaucoup de problèmes lors de la fabrication du papier notamment les problèmes de poix «pitch» sur les toiles de la machine à papier [5]. La proportion de chaque composant dans le bois est de 40-50% en cellulose, 20-30% en hémicellulose, 20-30% en lignine et de 5-10% en matières extractibles [10].

1.1.1.1 Cellulose

La cellulose est le principal constituant du bois. Elle est formée principalement par la succession d'un grand nombre de molécules d'anhydroglucose, c'est-à-dire par la liaison de molécules de glucose qui ont perdu chacune une molécule d'eau. La figure 1.1 présente la structure moléculaire de la cellulose [7]. La cellulose est un polymère essentiellement linéaire formé d'unités de glucose reliées entre elles par des liens β -glucosidiques. Ces unités de glucoses ont la particularité d'orienter tous les liens hydroxyles en position équatoriale ce qui lui confère une grande stabilité structurale. À cause de cette structure cristalline que possède la cellulose, elle n'est pas soluble dans l'eau. Lorsque ces structures de cellulose s'assemblent, on parlera alors des fibres de cellulose. De plus, la cellulose qui est obtenue de la fibre de bois lors de la mise en pâte, demeure associée avec des polysaccharides appelés hémicelluloses.

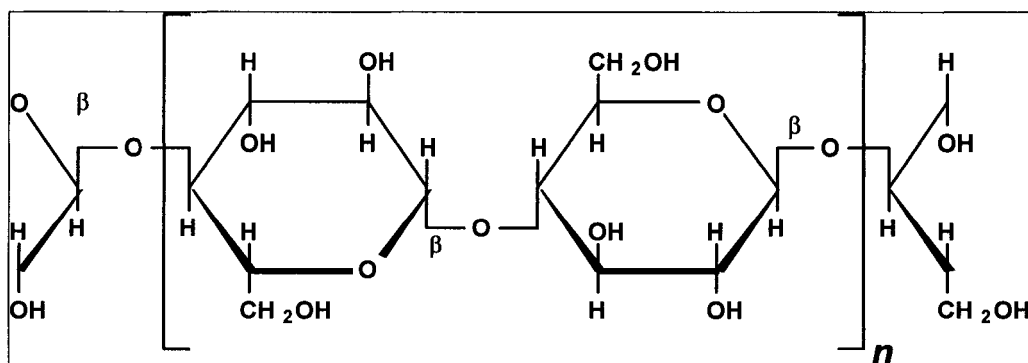


Figure 1.1 Cellulose : Motif de cellobiose

1.1.1.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont aussi formées de glucose, mais contrairement à la cellulose qui est formée de sucre à 6 carbones, les hémicelluloses sont formées de sucres à 5 carbones que l'on nomme pentose. De plus, grâce à ses propriétés physiques et chimiques, les hémicelluloses possèdent un énorme potentiel industriel. Son utilisation dans le domaine papetier est essentielle pour rendre le procédé économiquement rentable. Elle se convertit aisément en produits chimiques tels que le xylose, le xylitol, le furfural, l'hydroxyméthylfurfural et aussi sous forme d'acide uronique. Ces produits chimiques sont des polymères ramifiés dont les degrés de polymérisation sont de l'ordre de quelques centaines, approximativement 300 unités de sucres [7]. Ce faible degré de polymérisation rend les hémicelluloses relativement soluble dans l'eau. Elles ont aussi la particularité de favoriser un gonflement des fibres en raison de leur forte interaction avec l'eau. Une autre propriété importante des hémicelluloses est qu'elles augmentent les liens fibre à fibre ce qui permet au papier d'obtenir une meilleure résistance à la rupture et à l'éclatement.

1.1.1.3 Lignine

Un autre composé majeur du bois est la lignine. Sa teneur varie selon les espèces, cependant elle représente environ 20% chez le bois de feuillus et 35% dans le bois résineux [7]. Sa fonction principale dans le bois est de cimenter les fibres les unes aux autres. La chimie de la lignine est très complexe puisque cette dernière est relativement sensible aux divers agents chimiques et la plupart des moyens d'extraction modifient sa structure. Le motif fondamental élémentaire de la lignine est le cycle phénylpropane. Elle est considérée comme étant un polymère tridimensionnel thermoplastique. Dans le bois mou, la lignine se compose surtout d'unités de guaiacyl tandis que la lignine de bois dur est composée d'unités de guaiacyl et de syringyle. Dans le procédé de mise en pâte, la lignine résiduelle vient réduire la force entre les fibres et réduit aussi le gonflement des fibres dans l'eau. Ceci provoque plus de bouffant et un drainage rapide. De plus, dépendamment du procédé utilisé pour la mise en pâte, le rendement en lignine

varie. Ainsi, lorsque l'on compare une pâte provenant d'un procédé thermomécanique et une pâte chimique, on remarque que la pâte thermomécanique contient généralement plus de lignine ce qui la rend moins propice au gonflement et son drainage se fait plus rapidement. Par ailleurs, la présence abondante de la lignine dans les pâtes thermomécaniques vient aussi jouer un rôle quant au jaunissement de la pâte [8].

Une propriété importante de la fibre est sa charge de surface. Cette charge est fonction complexe de la composition chimique de la surface de la fibre, de son état d'ionisation, de la nature et de la quantité d'espèces chimiques adsorbées à sa surface. La surface des fibres aura toujours une charge négative à cause de l'ionisation des groupes carboxyliques à sa surface. La présence de ces groupes carboxyliques est associée à l'hémicellulose, à la cellulose oxydée et à la lignine oxydée. Le pH joue aussi un rôle important dans l'état d'oxydation de ces groupements chimiques. Lorsque le milieu est acide ou lors d'un abaissement du pH, les groupements carboxyliques acquièrent un proton qui lui donne une charge nulle. Cependant, lorsque le milieu est alcalin, c.-à-d. pH élevé, le groupement perd ce proton et devient chargé négativement. Ceci peut être expliqué à l'aide de la figure 1.2 [9] :

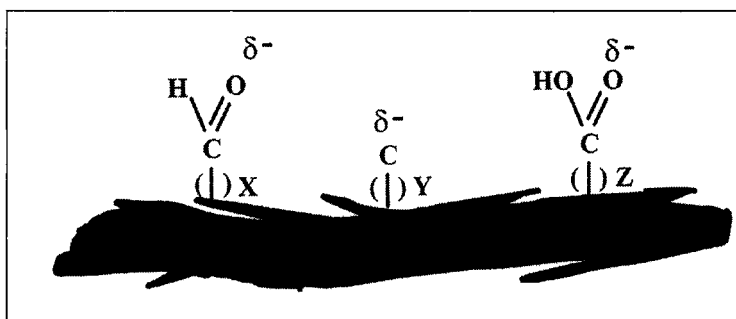


Figure 1.2 Charge de surface d'une fibre

1.1.2 L'eau

Lors de la fabrication du papier, l'eau vient jouer un rôle très important. La présence de fibres est primordiale. Cependant, l'eau tient aussi sa juste part d'importance. On pourrait même dire que sans l'intermédiaire de l'eau, il serait pratiquement impossible

de fabriquer du papier. L'eau est employée pour mettre les fibres en suspension en vue de produire le papier. Il existe une grande affinité physico-chimique entre l'eau et les fibres. Cette caractéristique confère au papier produit des qualités de résistance dynamique, d'élasticité et de souplesse. L'eau est considérée comme étant un solvant universel. En raison de son abondance, de son faible coût, ses propriétés thermiques, hydrauliques et chimiques sont largement utilisées dans les industries. Ce fluide est utilisé dans le domaine papetier pour :

- Faciliter la fibrillation des fibres
- Le transport de la suspension
- La dispersion et le gonflement des fibres
- La formation de la feuille
- La dissolution des adjuvants

L'équilibre de l'eau est un phénomène dynamique où les molécules sont constamment dissociées en H^+ et OH^- et recombinaées en molécule d'eau [2]. Avec l'équation suivante, il est possible de constater l'équilibre chimique de l'eau dans l'environnement.



Cependant, l'équilibre peut être modifié en ajoutant une base ou un acide. Ceci vient donc affecter le pH du milieu. Le pH peut être défini comme étant une mesure de l'acidité ou de l'alcalinité relative de l'eau. Ainsi, le pH mesure la concentration de l'ion hydrogène [10]. Un pH s'approchant de 1 indiquerait un milieu acide tandis qu'un pH s'éloignant de 7, un milieu basique ou alcalin en tenant compte que l'eau à pH 7 étant une référence, indiquerait la neutralité du milieu. Pour le papetier, il sera question de fabrication en milieu acide, neutre ou encore alcalin. Ces termes font référence à la solution fibreuse que l'on retrouve dans la caisse d'arrivée de la machine à papier. Cependant la plupart du temps la production du papier, par procédé mécanique, a lieu à

pH d'environ 5-7. Toutefois, la qualité de l'eau utilisée par l'usine aura aussi un impact majeur sur la chimie au niveau de la machine à papier lors de la fabrication du produit fini.

Il existe quatre catégories d'eau qu'il est possible de retrouver [11] :

- Douce : $< 50 \text{ mg/L CaCO}_3$
- Intermédiaire : $50 - 150 \text{ mg/L CaCO}_3$
- Dure : $150 - 300 \text{ mg/L CaCO}_3$
- Très dure : $> 300 \text{ mg/L CaCO}_3$

Ainsi, si l'eau qui entre dans le procédé n'est pas préalablement traitée, il y a augmentation du risque de déstabilisation de la chimie de la zone humide et par conséquent rendre le système d'eau de procédé plus vulnérable à différents problèmes de fabrication du papier. C'est pourquoi les conditions du milieu sont très importantes pour l'obtention d'un papier de qualité.

1.1.2.1 Eaux blanches

Les eaux blanches se définissent comme étant de l'eau extraite d'une suspension de pâte et contenant des fines [2]. Dans le cas d'une machine à papier, les eaux blanches s'égouttent à travers la toile pendant la formation de la feuille. La composition de l'eau blanche est très complexe. Cependant, on y retrouve des particules solides, des matières dissoutes, des substances colloïdales, des substances gazeuses ainsi que des micro-organismes. Ceci en fait une soupe où les interactions chimiques dans le bout humide de la machine à papier peuvent être très néfastes sur son opération puisque son comportement est très difficilement prédictible.

Voici une liste des composés chimiques qu'il est possible de retrouver [12] :

- Cellulose, hémicellulose, lignine, matières extractibles;
- Carbonate de calcium, Silicate;
- Acides résiniques, acides gras, agents tensio-actifs;
- Graisse insoluble, acrylate, latex;
- Cations métalliques;
- Air et dioxyde de carbone
- Autres

1.1.2.2 Fermeture des circuits d'eau blanche

Depuis quelques années, les normes environnementales et la réduction des coûts de fabrication forcent les compagnies papetières à diminuer leur consommation d'eau propre et ainsi à fermer leur circuit d'eau. De cette décision découlent d'énormes conséquences sur les circuits d'eau blanche de l'usine. Il en résulte une accumulation des solides en suspension ce qui rend le système plus vulnérable aux phénomènes de coagulation et de floculation. Dans certaines usines, il a été constaté que l'égouttage diminuait, que leur circuit se corrodait davantage et qu'il y avait des problèmes de dépôts quand le degré de fermeture était trop élevé [13]. Ainsi, le risque de déstabilisation de la chimie du bout humide est plus grand.

Il est cependant possible de diminuer la concentration des débris anioniques. Toutefois, certaines matières en suspension ne seront pas récupérées dans le papier et continueront de recirculer dans le système causant une augmentation de leur concentration jusqu'à temps qu'un certain équilibre soit atteint. La fermeture des circuits d'eau d'une usine peut devenir rapidement un casse-tête puisque les interactions chimiques entre tous les composants présents dans la partie humide sont pratiquement imprédictibles. De plus, en fermant les circuits d'eau blanche d'une usine de pâte et papier, on vient complexifier

davantage le système si en plus on utilise comme pigment le carbonate de calcium. Cette charge en milieu acide se dissocie en ions calcium et le carbonate, ce qui augmente la concentration dans le système d'eau de l'usine provoquant des répercussions indésirables puisque les ions calcium viennent faire précipiter la poix. Ce problème est l'un des pires que l'on peut rencontrer puisqu'il engendre des pertes d'efficacité de la machine à papier puisque cette poix vient se coller à la toile empêchant un drainage efficace de l'eau.

1.1.3 Les pâtes

Il existe différents moyens pour réduire le bois pour faire du papier. Ces différents moyens sont basés sur la composition chimique du bois. L'objectif principal, lors de la transformation du bois en pâte est de conserver la cellulose pour former le papier. Cependant, la présence de la lignine dans le bois influencera aussi les propriétés du papier produit. La lignine possède des propriétés fondamentales dont le papetier se doit de tenir compte, entre autres, elle se ramollit sous la chaleur et elle est capable de se dissoudre en présence de certains produits chimiques. Il existe donc deux types de procédés pour la réduction du bois en pâte : le procédé mécanique et le procédé chimique. Ces voies de transformation découlent de la double propriété de la lignine.

1.1.3.1 Pâtes mécaniques

Ce procédé permet de séparer les fibres du bois à l'aide de l'application d'un travail mécanique en présence de chaleur. Les procédés de mise en pâte mécanique produisent donc peu de changement chimique sur la fibre [2]. Cependant, les fibres obtenues contiennent de la lignine sur leurs parois. La présence de cette lignine dans la pâte mécanique cause le jaunissement et la détérioration du papier produit au cours de son vieillissement. Néanmoins, la présence de la lignine dans le papier confère une opacité et une imperméabilité supérieures.

Les procédés de mise en pâte viennent modifier la structure de la fibre du bois dépendamment du procédé employé et du rendement voulu. Un aspect avantageux du procédé mécanique réside dans l'utilisation de la matière première. En effet, ce type de

procédé fournit un rendement d'environ 95% en fait de récupération du bois. Les pertes en matière ligneuse s'élèvent ainsi à 5% [6].

De plus, les pâtes de type mécanique sont celles qui contribuent le plus à augmenter la quantité de substances colloïdales puisque lors du raffinage beaucoup de substances indésirables sont libérées dans le procédé. La quantité de ces matières dépend de plusieurs facteurs comme la qualité du bois, la température lors du raffinage, les forces de cisaillement, la consistance et le degré de recirculation de l'eau.

Les pâtes mécaniques sont généralement produites avec du bois de résineux à cause de la longueur des fibres que l'on retrouve dans le bois mou. La production de pâte mécanique avec du bois de feuillus donne une pâte très peu résistante et ainsi peu intéressante pour la fabrication du papier.

Dans les pâtes mécaniques, on retrouve deux procédés de fabrication soit les pâtes mécaniques de raffineurs (thermomécaniques) et les pâtes mécaniques de défibreur à meule.

1.1.3.2 Pâtes chimiques

En ce qui concerne le procédé de mise en pâte chimique, l'objectif consiste à dissoudre complètement ou partiellement la lignine du bois. La lignine est ainsi peu ou pas présente dans ce type de procédé. Cette étape de transformation est rendue possible grâce aux produits chimiques en présence de chaleur. Les deux principaux procédés sont le procédé kraft réalisé en milieu alcalin et le procédé au sulfite, réalisé en milieu acide. Toutefois, le procédé kraft est le plus employé en raison des avantages qu'il offre tels que le taux de rendement et la récupération des produits chimiques [6]. Cependant, les pâtes mécaniques possèdent de meilleurs rendements que les pâtes chimiques et leurs effets sur l'environnement sont moins considérables. Toutefois, les fibres provenant de procédé chimique sont plus longues que les fibres obtenues par procédé mécanique. La résistance est ainsi augmentée lorsqu'on incorpore de la pâte chimique à la pâte mécanique.

1.1.4 Les charges minérales

De nos jours, de grandes quantités de charges minérales sont incorporées aux recettes de fabrication pour les papiers fins et supercalandrés en milieu alcalin. Les charges minérales peuvent être définies comme étant des pigments minéraux de couleur blanche et de petite taille utilisés comme adjuvants lors de la fabrication du papier pour améliorer l'opacité et l'état de surface de la feuille [3]. Les raisons d'utilisation de ces pigments dans le papier sont multiples. Il est possible de rajouter des pigments dans le but de diminuer le coût du papier, d'augmenter les caractéristiques optiques, physiques et esthétiques du papier fini. Toutefois, l'industrie papetière tient maintenant compte du rapport coût de production et de qualité de l'amélioration du papier produit fini lorsqu'elle utilise les charges minérales. L'utilisation de pigments comme le carbonate de calcium a causé certains petits problèmes pour l'industrie papetière puisque ces charges sont de nature alcaline [14].

Le pourcentage de pigments utilisés lors de la fabrication du papier se situe entre 10 et 20% pour satisfaire les différentes propriétés visées [15]. Le choix d'un pigment particulier dépend de la caractéristique du papier que l'on désire obtenir, de sa disponibilité et de son coût sur le marché. Ces substances minérales sont souvent dans le but d'augmenter les propriétés suivantes [9] :

- Augmentation de l'opacité et de la blancheur;
- Augmenter la qualité de formation de la feuille;
- Meilleure qualité d'impression;
- Lustre;
- Propriété de friction;
- Meilleur lissage du papier.

Ces particules donnent ainsi un papier plus dense en améliorant ses propriétés puisqu'elles remplissent les espaces et les crevasses entre les fibres.

La glaise de type kaolin fut le premier type de pigment utilisé. Par la suite, sont apparus les pigments de carbonate de calcium, que l'on retrouve majoritairement en Europe.

De plus, l'ajout de pigments dans la pâte requiert une attention particulière, puisque l'incorporation de ces charges minérales dans la solution fibreuse affecte considérablement la rétention au bout humide de la machine à papier. C'est dans cette optique que la recherche pour l'ajout d'agent de rétention a été entreprise afin d'augmenter l'efficacité du système pour le bon fonctionnement de la machine à papier.

1.1.4.1 Kaolin

Les glaises (kaolins) produites afin d'être utilisée comme charge minérale dans l'industrie papetière se retrouvent principalement dans les dépôts argileux de la croûte terrestre et sont extraites dans des mines à ciel ouvert. Le kaolin est un composé de silicate d'aluminium ayant une structure constituée de couche d'aluminate et de silice en alternance. Sa structure chimique est représentée à la figure 1.3 [16]:

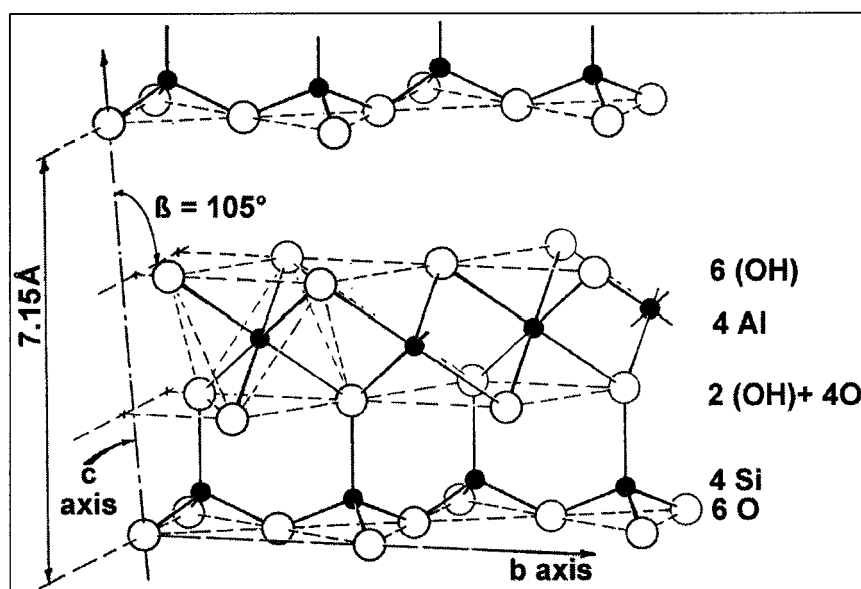


Figure 1.3 Structure chimique du kaolin

Les kaolins peuvent être structurées, agglomérées et aussi modifiées chimiquement afin d'en améliorer leurs propriétés optiques et aussi au niveau de la rétention dans la feuille. La figure 1.4 prise par microscopie électronique permet de constater la morphologie de la glaise.

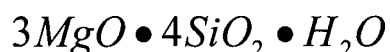


Figure 1.4 Illustration microscopique de la glaise

Il existe deux techniques d'agglomération : par traitement thermique et chimique. Un avantage d'utiliser le kaolin est que par traitement chimique, on peut obtenir une glaise cationique qui améliore la rétention des pigments et des fines au bout humide de la machine à papier [16]. Cependant, ces deux traitements d'agglomération ne permettent pas d'améliorer la blancheur du pigment. Cette technique a pour effet d'augmenter l'opacité de la feuille. Le principal désavantage de leur utilisation est que ces pigments peuvent perdre de leur propriété lors du passage dans les pompes ou à la supercalandre puisqu'ils sont sensibles au cisaillement et à la compression mécanique.

1.1.4.2 Talc

Le talc se présente sous forme lamellaire. C'est en fait une répétition d'éléments de dioxyde de silicium et d'hydroxyde de magnésium. Le talc pur est un silicate de magnésium hydraté possédant la formule chimique suivante [1] :



Le talc est largement utilisé comme adsorbant pour les particules colloïdales anioniques tel que les problèmes de poix, mais plus récemment utilisé comme pigment lors du couchage du papier. Le talc possède aussi la propriété d'affecter positivement la rétention sur la machine à papier. Son haut degré de rétention est principalement dû à la nature des particules qui le compose. Ainsi, par leur taille, ces particules ont la particularité d'augmenter la rétention puisque les particules sont des lamelles aplaties et grossières.

Sa grande efficacité permet donc de réduire les coûts de production et de réduire les rejets de matières premières vers les effluents [17]. Ainsi, le talc est un facteur très important pour les compagnies papetières puisqu'il influence le procédé d'un point de vue économique et environnemental. Cependant, si l'on compare le talc et le kaolin, on remarquera que le talc possède une surface hydrophobe qui nécessite plus d'énergie pour le remettre en suspension que le kaolin.

1.1.4.3 Carbonate de calcium

L'utilisation du carbonate de calcium comme charge lors de la fabrication du papier en milieu alcalin est largement répandue. Le carbonate de calcium existe sous deux formes soit sous forme précipitée (PCC) ou encore sous forme naturelle broyée mécaniquement (GCC). La figure 1.5 montre des microscopies électroniques des deux types de carbonate de calcium.

La structure morphologique du carbonate de calcium sous forme naturelle se présente sous forme rhomboédrique et les particules varient entre 0,2 et 10 μ m. Pour ce qui est de la forme précipitée, la structure morphologique prend la forme scalénohédrique et les particules ont une dimension variant entre 0,9 et 1,5 μ m [1]. Ces différences entre les structures du carbonate de calcium affecteront leurs propriétés physiques et ne donneront pas nécessairement les mêmes effets au papier.

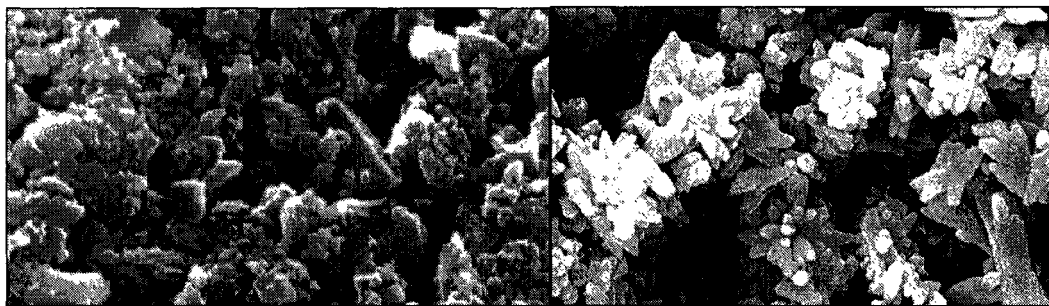


Figure 1.5 Particules sphériques et agrégat de carbonate de calcium de forme rhomboédrique à gauche et de forme scalénohédrique à droite

La présence du carbonate de calcium améliore principalement les propriétés optiques, la formation, l'imprimabilité et la longévité de la feuille de papier. Une des premières utilisations du carbonate de calcium pour la fabrication du papier a été pour les papiers à bible et les papiers à cigarettes.

Cependant, un des désavantages majeurs de l'utilisation du GCC et du PCC est sa nature alcaline et sa faible efficacité lorsqu'ils sont employés dans des procédés de fabrication en milieu acide.

1.1.5 Problématique

De nos jours, les clients, acheteurs de papiers, exigent de plus en plus à obtenir un papier de qualité supérieure qui offre davantage tout en étant capable de répondre à des presses d'impression de plus en plus rapide. Ils exigent un papier ayant les qualités qui leur permettent d'obtenir une meilleure impression sur des presses qui sont de plus en plus rapides. Ceci peut devenir tout un casse-tête pour le papetier qui lui essaie de demeurer compétitif tout en essayant de réduire des coûts d'exploitations. On veut ainsi que l'encre déposée sur une telle surface puisse pénétrer et sécher rapidement étant donné la vitesse tout en évitant les casses à l'impression. Cette nouvelle réalité dans un marché maintenant de plus en plus compétitif exige que les compagnies papetières améliorent continuellement les propriétés de leur produit. Ces propriétés peuvent soient être

optiques ou physiques tels que la blancheur, l'opacité, le lustre tout en essayant d'avoir des produits qui coûtent moins cher afin de diminuer leurs coûts de production.

Cependant, depuis quelques années, les papiers à valeur ajoutée et supercalandrés ont connu d'énormes succès sur le marché. Ce type de papier a pu devenir une alternative intéressante pour les producteurs pour diverses raisons. Une de ces raisons semble être l'utilisation des pigments de carbonate de calcium naturel et sous forme précipitée quant aux technologies d'avenir pour la production de papier supercalandrés. L'utilisation de ce type de charge est très peu coûteuse puisque qu'on en retrouve d'abondantes quantités sur la planète. En employant ce type de charge on veut aussi réduire le coût relié au blanchiment de la pâte par la réduction de l'utilisation de produit chimique tel que le peroxyde qui est très coûteux. L'ajout du carbonate de calcium permet la production alcaline du papier qui permet un indice de blancheur supérieur, de la force entre les fibres, une meilleure imprimabilité et une meilleure longévité du papier.

Toutefois, l'utilisation de ce type de charge minérale dans la production de papier doit absolument se faire dans un milieu alcalin puisque le carbonate de calcium a tendance à se dissoudre en milieu acide. Sous de telles conditions acides, le carbonate de calcium est attaqué par l'acide ce qui provoque une augmentation de la concentration en ions calcium libres et du dioxyde de carbone dans le système d'eau blanche. Or, la pâte mécanique est produite uniquement en milieu acide. C'est pourquoi l'utilisation de la pâte mécanique en milieu alcalin vient poser un sérieux inconvénient en ce qui concerne l'indice de blancheur du papier.

L'utilisation des pigments de carbonate de calcium sous forme naturelle et sous forme précipitée semble être le choix quant aux technologies d'avenir pour la production de papier supercalandrés. De plus, les charges de carbonates de calcium possèdent des caractéristiques optiques telles une blancheur et une opacité supérieure à la glaise pour un coût similaire [18]. Cependant, son incorporation dans le milieu papetier pour la production d'un tel type de papier est très lente à cause du pH des suspensions de carbonate de calcium qui occasionne un jaunissement alcalin de la pâte mécanique [19].

Lors du procédé de fabrication de la pâte mécanique, on obtient un rendement d'environ 95% [2] à cause de la présence abondante de lignine dans ce type pâte comparativement au procédé de fabrication de pâte chimique. Dans le procédé chimique où l'utilisation de produits chimiques permet de dissoudre cette lignine qui retient les fibres ensemble on obtient des rendements de cuisson d'environ 50%.

Puisque la pâte mécanique a un meilleur rendement de production et un coût plus faible comparativement à la pâte chimique, il s'avérerait intéressant de regarder comment utiliser ce type de pâte en milieu alcalin. Le rendement plus élevé signifie qu'une plus grande quantité de lignine demeure avec les fibres du bois puisque pour la pâte mécanique les copeaux de bois sont réduits en pâte par un procédé de broyage. La présence accrue de cette lignine dans les pâtes mécaniques n'est pas très avantageuse lorsqu'on parle de la blancheur du papier. La cause de cette décoloration à moyen terme s'avère être la teinte jaune que possède la lignine. Ce type de papier produit par ce procédé mécanique offre un produit possédant des bonnes qualités d'impression, mais à cause de la présence de la lignine, la feuille aura tendance à se décolorer plus rapidement puisqu'elle possède une plus grande concentration de matière ligneuse favorisant ainsi un jaunissement [14]. Pour obtenir une blancheur adéquate avec ce type de papier, les compagnies papetières doivent opérer en milieu acide pour ne pas que la lignine donne au papier une teinte jaune. Le procédé de mise en pâte mécanique opère aux environs d'un pH de 5,5 [19], donc en milieu acide. Toutefois si l'on veut modifier le pH pour l'utilisation du carbonate de calcium dans un tel papier on verra deux problèmes apparaître. Premièrement, la lignine affectera la blancheur du papier et deuxièmement, l'incorporation du carbonate de calcium dans ce type de pâte a tendance à élever le pH vers une valeur de 8 et 10 ce qui réduit considérablement la blancheur [20] et peut occasionner aussi une augmentation de la poix [21].

Donc la combinaison de la pâte mécanique et du carbonate de calcium en milieu basique ne résulte pas d'un bon mélange pour optimiser la blancheur et la diminution des coûts de production du papier. D'un autre côté si l'on ajoute le carbonate de calcium dans un milieu acide, nous aurons affaire un autre problème.

Tout d'abord afin de mieux comprendre ce qui se passe, regardons premièrement du côté du carbonate de calcium.

L'incorporation du carbonate de calcium en milieu acide a tendance à produire des ions calcium et du dioxyde de carbone [22] selon les équations suivantes :



Avec la fermeture des circuits d'eau de plus en plus fréquente des usines à papier, la solubilité du carbonate de calcium peut entraîner une augmentation de la concentration en ions calcium ce qui risque de produire de graves problèmes pour le papetier. Ces difficultés peuvent être les suivantes:

- Coagulation des particules collantes;
- Précipitation des sels de calcium inorganique;
- Précipitation de l'oxalate de calcium;
- Re-précipitation du carbonate de calcium;
- Augmentation de la dureté de l'eau;
- Diminution du pouvoir d'absorbance des fibres;
- Interférence avec les agents de rétention;
- Interférence avec les autres additifs de la pâte;

Pour atteindre leur objectif, les usines productrices de papier ont développé un grade de haut niveau à base de pigment de carbonate de calcium. Afin de répondre à cette demande d'amélioration, il était nécessaire de modifier l'utilisation traditionnelle des pigments et d'améliorer par le fait même la chimie du bout humide.

C'est pourquoi afin de répondre à un milieu de plus en plus exigeant et une rivalité de plus en plus mondiale, plusieurs recherches ont abordé le problème afin d'être capable d'utiliser de la pâte mécanique et du carbonate de calcium afin de produire un papier à valeur ajoutée.

Ainsi, le pH du milieu dans lequel on fabrique la pâte possède une forte influence sur la dissolution du carbonate de calcium dans la section humide de la machine à papier, différentes approches ont été proposées afin de diminuer ou de contrôler la concentration en ions calcium, résultant de l'ajout de cette charge minérale.

Cependant, le passage d'un milieu acide à un milieu alcalin permet de diminuer la dissolution du carbonate de calcium, mais affecte d'autres paramètres dont le jaunissement des pâtes mécaniques à cause de la présence abondante de lignine. Différentes solutions ont été suggérées afin de contrer ces effets en vue d'utiliser le carbonate de calcium comme substitut à la glaise pour améliorer les propriétés optiques du papier.

1.1.5.1 Oxalate de sodium

Afin de contrer l'effet prématuré de décomposition du carbonate de calcium dans le milieu acide de fabrication des pâtes mécaniques, on a voulu concentrer les efforts de recherche pour connaître le mécanisme et la cinétique de dissociation. Pour bien comprendre ces éléments, l'élaboration des conditions du milieu s'avérait un point primordial afin de trouver une solution à la dissociation du carbonate de calcium.

Sachant qu'en tentant de contrôler la concentration des ions calcium, résultant de la décomposition du carbonate de calcium, on s'est penché sur le pouvoir inhibiteur de l'oxalate de sodium comme pouvant former des ions oxalates. La formation de ces ions

en présence d'une solution de carbonate de calcium favorise un réarrangement au point de vue moléculaire formant un hydrate d'oxalate de calcium [23]. La présence de ce composé qui est moins soluble, influence directement la concentration des ions libres de calcium en solution.

Pour une quantité prédéterminée d'oxalate de sodium, il est possible de réduire considérablement les ions calcium dans une solution. L'action de l'hydrate d'oxalate de calcium affecte donc la formation d'ions calcium en agissant comme tampon pour empêcher ou retarder le mécanisme de dissolution. Toutefois, l'action inhibitrice de l'oxalate de sodium semble être plus efficace lorsque le pH de la suspension était très acide [23]. Le mécanisme d'adsorption joue donc un rôle important sur le taux de dissolution du carbonate de calcium.

Différents intervenants ont orienté leurs recherches vers d'autres produits pouvant donner de meilleurs résultats afin de retarder la désintégration chimique du carbonate de calcium.

1.1.5.2 Sulfite de sodium et autres agents de blanchiment

Afin de trouver une alternative à l'introduction du carbonate de calcium dans la fabrication de papier à base de pâte mécanique et de poursuivre le même but, soit l'utilisation d'un produit limitant la concentration d'ions calcium et de contrôler le jaunissement des pâtes mécaniques, différents chercheurs ont étudié l'effet du sulfite de sodium. Le sulfite de sodium pourrait faciliter la conversion neutre ou alcaline des machines à papier principalement celles produisant des papiers de pâte mécanique contenant des charges de carbonate de calcium [19]. En étant ajouté à une solution fibreuse, le sulfite de sodium élève le pH, ce qui la rend alcaline. C'est pourquoi un contrôle sur l'alcalinité du milieu peut avoir lieu avec de l'acide chlorhydrique.

L'ajout de sulfite de sodium permet de contrôler le phénomène de jaunissement prématuré de la pâte. Toutefois, une augmentation de la concentration en sulfite de sodium s'avère inefficace sur la blancheur du papier obtenue. De plus, une augmentation

de l'alcalinité du milieu favorise une diminution de la dissolution du carbonate de calcium.

Le sulfite de sodium et d'autres agents servants au blanchiment de la pâte tels que l'hydrosulfite et le peroxyde peuvent favoriser une diminution de la tendance au jaunissement [8, 19, 14]. La diminution du phénomène de jaunissement de la pâte mécanique en milieu alcalin peut être expliquée de la façon suivante. La présence de structure du type quinone dans la lignine représente la principale source du jaunissement [19]. Ce phénomène que l'on constate pour la pâte mécanique est attribuable à l'oxygène induit lors des réactions d'oxydation. Sous un milieu alcalin, les phénols sont convertis en phénolates qui à leur tour sont transformés en radicaux phényles. Ces radicaux ont la particularité d'être très réactifs et peuvent être facilement oxydés en quinone en présence d'eau et d'oxygène ce qui cause un jaunissement de la pâte.

D'après des recherches sur ce phénomène [19], l'addition de sulfite de sodium ou de bisulfite de sodium à une pâte mécanique aurait pour effet de contrer l'effet du jaunissement de la solution fibreuse dans un milieu alcalin. Il semble que le sulfite inhiberait l'auto-oxydation des hydroquinones de la lignine en quinone [24, 25]. Le sulfite pourrait aussi réagir comme agent réducteur chez les quinones et détruirait les structures chromophores [26]. Le sulfite agirait sur la lignine et les groupements chromophores responsables du jaunissement de la pâte mécanique. De plus, le sulfite pourrait également réduire l'oxygène dissous dans la suspension de pâte, ce qui aurait pour effet de venir aussi perturber les réactions d'auto-oxydation causant le phénomène de jaunissement en milieu alcalin.

C'est ainsi que le jaunissement des pâtes mécaniques causé par l'augmentation de l'alcalinité, principalement dû par addition de carbonate de calcium peut être minimisé ou pratiquement inhibé par l'addition de sulfite de sodium ou les autres agents utilisés pour le blanchiment des pâtes dans la solution fibreuse.

1.1.5.3 Acide phosphorique

Suivant l'optique que le carbonate de calcium se dissocie en milieu acide, il a été proposé d'utiliser une substance permettant d'agir sur les charges de carbonate de calcium en stabilisant et en permettant de résister à la décomposition en milieu acide afin d'être utilisé dans l'industrie. Une de ces propositions a été d'utiliser l'acide phosphorique comme inhibiteur.

L'emploi de l'acide phosphorique réside dans le fait que ce dernier est un acide faible. Cette caractéristique démontre que cet acide ne se dissocie pas complètement dans l'eau. Ainsi, l'acide phosphorique en présence d'eau se dissocie lentement et en présence de carbonate de calcium. On assiste alors à la formation d'un complexe calcium phosphate. Ce dernier étant sous la phase solide dans la suspension fibreuse aura tendance à bloquer les sites actifs sur le carbonate de calcium. Ce phénomène a pour effet de retarder la dissociation du pigment [27].

De plus, la présence de phosphate permet au pH de la suspension fibreuse d'augmenter rapidement. Cependant, l'aptitude de l'acide phosphorique d'agir comme tampon élimine considérablement la nature alcaline du mélange. Ainsi, lorsqu'il y a ajout de carbonate de calcium, l'acide phosphorique maintient le milieu à un pH légèrement acide ou neutre. Ensuite, le mécanisme d'inhibition du phosphate et du calcium débute en agissant sur les sites de dissolution moléculaire. Le contrôle de la dissolution est réalisé par le complexe calcium phosphate qui empêche ou retarde sensiblement l'augmentation de la concentration d'ions calcium dans la suspension fibreuse de la machine à papier.

Cependant, des recherches indiquent qu'il existe un dosage optimal pour agir sur ce point [23]. Toutefois, l'acide phosphorique s'avère la meilleure alternative pour contrôler la dissolution du carbonate de calcium en milieu acide ou neutre.

C'est ainsi que la combinaison carbonate de calcium et acide phosphorique stabilise le pH de la machine pour obtenir des conditions neutres. De plus, des expériences ont démontré qu'aucun problème de poix ni de dépôt ont été enregistrés lors du passage d'un

milieu acide à un milieu neutre et le fonctionnement de la machine est demeuré relativement stable [8].

1.1.5.4 Comparaison de l'efficacité de différents inhibiteurs potentiels

Différents agents inhibiteurs ont fait l'objet d'études laborieuses afin de contrôler la dissolution du carbonate de calcium en milieu acide. La figure 1.6 montre l'effet de ces différents agents [23].

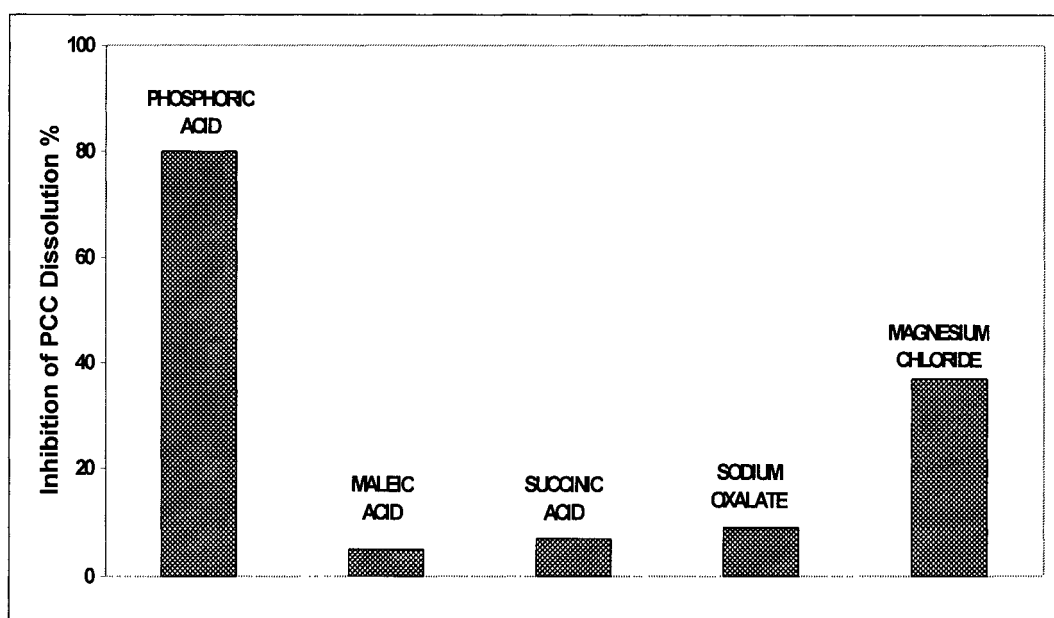


Figure 1.6 Comparaison de l'efficacité entre différents inhibiteurs

Selon cette figure, on constate que les chercheurs ont utilisé plusieurs substances afin de prévenir la décomposition du carbonate de calcium. L'effet tampon de l'acide maléique, l'acide succinique, l'oxalate de sodium et le chlorure de magnésium ont été suivis de près. Il s'est avéré que l'acide phosphorique est le meilleur inhibiteur pour contrer l'effet de la dissolution du carbonate de calcium [23,27]. De plus, l'action inhibitrice de l'acide phosphorique a été reconnue pour être plus efficace avec le carbonate de calcium sous forme précipitée que sous la forme naturelle. Cette tendance a été expliquée par l'existence d'une morphologie différente pour chacune des deux formes. Toutefois, en ce

qui concerne l'utilisation du carbonate de calcium sous forme naturelle, aucun résultat convaincant n'a été démontré.

Mentionnons aussi que l'acide phosphorique forme des ions phosphores libres et que leur présence est sujette à des normes environnementales de rejets pour les compagnies papetières. Avec l'utilisation de quantité massive d'acide phosphorique afin de prévenir la dissolution du carbonate de calcium, le problème n'en était pas moins réglé en ce qui concerne les normes de rejet dans les effluents des usines [28]. De plus, l'acide phosphorique réagit avec le carbonate de calcium pour produire des sels insolubles qui peuvent causer des problèmes dans le procédé.

Une des caractéristiques importantes du carbonate de calcium est qu'il est attaqué par tous les acides ou autres substances chimiques existantes. Par cette réaction acide, il en résulte que le carbonate de calcium se dissocie partiellement permettant que du dioxyde de carbone soit libéré et que le sel correspondant soit formé [29]. Cette activité en milieu acide constitue l'impact majeur qui fait obstacle à l'utilisation du carbonate de calcium sous forme naturelle dans le domaine papetier. De ce fait, il importe d'envisager une autre voie pour réduire ou retarder la dissolution du carbonate de calcium.

1.1.5.5 Technologie ATTM PCC

Une de ces nombreuses études qui ont porté sur le sujet afin de trouver des alternatives a été de créer un carbonate de calcium tolérant aux conditions acides et qui permettrait de réduire sa dissolution en milieu acide. Ce carbonate de calcium a été développé récemment et porte le nom de ATTM PCC. Cette alternative vise à produire le papier dans des conditions légèrement acide à neutre afin de réduire d'une part le jaunissement dû à la présence de lignine et d'autre part la dissolution du carbonate de calcium. Ce système se décrit en deux étapes. La première consiste à modifier chimiquement le carbonate de calcium pour qu'il puisse devenir résistant aux conditions agressives du milieu afin de retarder sa dissolution pour ensuite être utilisé pour remplacer les fibres du papier et de donner une blancheur supérieure au papier. On vient donc créer un effet tampon à partir d'une base conjuguée (hexamétaphosphate de sodium) et d'un acide faible, l'acide

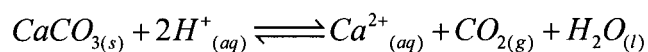
phosphorique. Ceci permet l'opération du bout humide à des pH se situant entre 6,5-7,5 avec un jaunissement minimum. D'un autre côté, on arrivait aussi à contrôler la formation des dépôts collants et de la poix tout en maintenant un pH relativement stable au niveau de la chimie du bout humide.

Des essais [30] ont permis d'améliorer l'utilisation du carbonate de calcium. On a pu constater que les qualités optiques du papier se sont significativement améliorées avec des gains de 4-8 points de blancheur et de 2-6 points en opacité comparativement à la glaise déjà utilisée. Ceci est de très bon augure puisque pour gagner un point de blancheur ceci peut coûter six fois plus cher en employant du peroxyde pour blanchir le papier comparativement à l'utilisation du carbonate de calcium seul pour donner le même effet dans un milieu alcalin [30]. Toutefois, la technologie AT™ PCC n'avait pas que des avantages. Un des inconvénients était son coût assez élevé et la difficulté à le produire [20]. De plus, cette technologie ne permet pas totalement une résistance du carbonate de calcium résistante à l'acide et on peut retrouver des quantités assez importantes de calcium libre dans les eaux blanches si un problème se produit.

1.1.5.6 Dioxyde de carbone

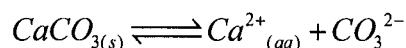
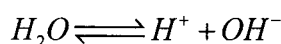
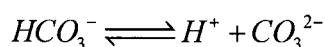
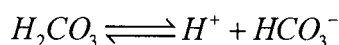
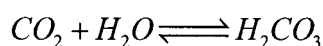
Une autre technologie qui a vu le jour pour essayer de pallier aux effets de la technologie AT™ PCC a été l'ajout de dioxyde de carbone afin de retarder l'effet de dissolution du carbonate de calcium en déplaçant l'équilibre de dissolution vers les réactifs. L'injection du gaz carbonique sous forme dissoute dans la solution fibreuse pourrait s'avérer une alternative intéressante pour limiter la solubilisation du carbonate de calcium. Selon le principe de «Le Chatelier», tout changement effectué sur une réaction chimique en équilibre force la réaction à évoluer dans le sens qui réduit l'effet de ce changement.

Ainsi, l'ajout du dioxyde de carbone dans une suspension fibreuse contenant du carbonate de calcium pourrait limiter et retarder la dissolution du carbonate de calcium dans la suspension de pâte.



Ainsi, d'après certaines études, l'ajout du dioxyde de carbone dans une suspension fibreuse contenant du carbonate de calcium pourrait limiter et retarder la dissolution du carbonate de calcium dans la suspension de pâte en favorisant la réaction vers les réactifs.

De plus, le dioxyde de carbone a tendance à réagir avec l'eau et former de l'acide carbonique qui peut prendre différentes formes. On peut en prendre conscience à l'aide des équations d'équilibre suivantes [31]:



On constate que l'injection de dioxyde de carbone dans l'eau favorise un milieu acide puisqu'il forme de l'acide carbonique [20]. Ceci pourrait permettre une double fonction au dioxyde de carbone. En plus de retarder la dissolution du carbonate de calcium, il permettra de conserver un milieu légèrement acide ou neutre empêchant la pâte de jaunir prématurément à cause de la présence de la lignine dans les pâtes mécaniques.

Du côté environnemental, il semble que l'utilisation de dioxyde de carbone sera bénéfique. Avec des normes de plus en plus exigeantes sur le rejet des gaz à effet de serre, ce gaz pourrait être revalorisé. Cette nouvelle vie pour ce gaz, majoritairement responsable du réchauffement de l'atmosphère par effet de serre, trouvera une nouvelle vocation, celle de retarder la dissolution du carbonate de calcium pour la fabrication de papier supercalandré à base de pâte mécanique.

Une des propriétés du dioxyde de carbone est qu'il est un gaz relativement soluble à basse température. Malheureusement, la température à laquelle la solution fibreuse est envoyée sur la machine à papier s'approche de 50 degrés Celsius. Ceci fait donc en sorte que ce gaz demeure peu soluble dans la solution ce qui demeure un inconvénient de cette alternative.

De plus, une forte agitation de la solution contenant le gaz facilitera son évacuation vers l'atmosphère. Il serait primordial de contrer cet effet puisque le taux de dissolution théorique sera identique à la perte de dioxyde de carbone dans l'environnement. Une proposition qui semble intéressante, serait d'injecter le gaz sous une certaine pression dans la solution. Ceci aurait pour effet d'augmenter la solubilité du gaz dans le liquide tout en ayant une température relativement élevée. Néanmoins, une augmentation de la pression partielle du dioxyde de carbone augmente sensiblement la solubilité du carbonate de calcium [22]. Il faudrait peut-être regarder l'option d'obtenir un mélange d'eau carbonaté que l'on pourrait ajouter à la solution fibreuse et au carbonate de calcium sous forme naturelle.

Toutes ces incertitudes concernant l'emploi du dioxyde de carbone ont retardé les analyses du projet et ont poussé les recherches dans une autre voie.

Ces deux types de technologie, ATTM PCC et l'emploi du dioxyde de carbone sont présentement utilisés dans certaines usines en Europe, cependant en Amérique du Nord, elles n'ont pas convaincu les dirigeants des papetières.

Malgré tous ces problèmes et les difficultés reliés à l'incorporation du carbonate de calcium dans le procédé de fabrication de papier à base de pâtes mécaniques, il existe une demande de plus en plus grande pour ce type de pigment. Cependant, l'excès d'eau blanche peut être utilisé partout dans l'usine de pâte et papier comme à l'atelier des pâtes thermomécaniques ou pour effectuer des dilutions par exemple ou à tout autre endroit dans l'usine.

De grands volumes d'eau blanche provenant de la machine à papier sont utilisés à l'atelier de mise en pâte pour les opérations de raffinage. Dans ce département où l'on

retrouve les raffineurs, les conditions d'opération sont acides. Si on y retrouve la présence de carbonate de calcium au PTM, ceci pourra occasionner la dissolution du carbonate de calcium et provoquer une augmentation de la concentration d'ions calcium dans le système d'eau blanche.

Ce problème peut être limité en utilisant un filtre à disque pour récupérer le maximum de carbonate de calcium sous forme solide. Cependant, il est possible d'en retrouver une certaine quantité dans l'eau blanche clarifiée qui est utilisée à l'atelier des pâtes mécaniques à cause d'un bris de ces filtres à disques ou d'un mauvais rendement de ceux-ci et la présence d'ions calcium dans l'eau blanche ne serait pas souhaitable. Afin de palier à ce problème on pourrait penser qu'une séparation totale des circuits d'eau de la machine à papier et de l'atelier des pâtes mécaniques serait bienvenue, mais à quel prix?

C'est pourquoi, notre approche consiste à utiliser une zéolite pour séquestrer les ions calcium. Déjà utilisées dans l'industrie des détergents, les zéolites ont connu d'énormes succès afin d'adoucir l'eau. Il existe des milliers de sortes de zéolite sur le marché, cependant nous proposons d'utiliser la zéolite de type 4A afin de palier à ce problème d'ions calcium dans les eaux blanches.

Pourquoi la zéolite 4A? Tout simplement parce ce type de zéolite est spécifique à la séquestration des ions calcium. Les pores de cette zéolite sont spécifiques à ceux des ions calcium donc ne permettront pas aux autres ions libres de pénétrer à l'intérieur de la cage de la zéolite. De plus, cette zéolite de sodium agit en échangeant deux ions sodium pour un ion calcium pour balancer les charges et demeurer chimiquement stable. Ainsi les ions sodium relâchés dans l'eau blanche sont beaucoup moins néfastes que les ions calcium. On pense qu'ainsi on pourrait résoudre une partie du problème. En ce qui concerne le complexe calcium-zéolite formé, on dit qu'il est très stable et ne sera pas affecté par les conditions acides du milieu. De plus, la zéolite dans notre étude possède une double fonction soit dans un premier temps de séquestrer les ions calcium présent dans l'eau blanche et dans un deuxième temps, elle pourra servir pour augmenter la blancheur du papier en venant remplacer le carbonate de calcium perdu lors de sa

dissolution dans un milieu acide [32] comme celui de l'atelier du PTM. Ainsi, nous nous proposons d'évaluer le potentiel de séquestration de la zéolite de type 4A afin de séquestrer les ions calcium contenu dans le système d'eau blanche d'une machine à papier.

Dans un premier temps, notre étude portera sur l'évaluation des conditions que l'on retrouve en milieu papetier afin de déterminer si ces paramètres peuvent influencer la capacité de séquestration de la zéolite 4A. Ensuite, afin de minimiser les différents impacts néfastes du carbonate de calcium et de pouvoir utiliser ce pigment nous proposons d'évaluer ces paramètres dans des conditions neutres dans le circuit d'eau blanche qui entoure la machine à papier, c'est-à-dire un pH variant entre 6,5 et 7,2. De plus, en observant la figure 1.7, il sera possible d'évaluer l'impact dans la boucle primaire d'eau blanche et du maintien du pH par l'ajout d'un acide faible soit l'acide phosphorique. Nous observerons aussi l'effet que pourrait avoir la recirculation d'une eau blanche contenant de la zéolite et du carbonate de calcium sur la séquestration des ions calcium et des différentes propriétés optiques telles que la blancheur ISO et l'opacité ISO sur la feuille de papier produite.

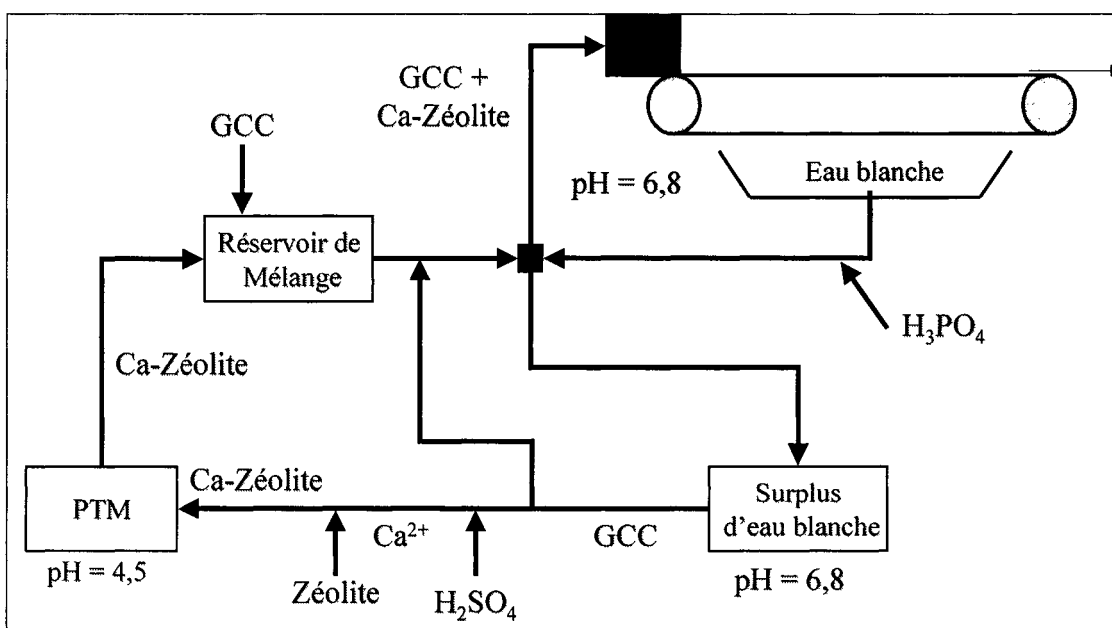


Figure 1.7 Diagramme simplifié du procédé de fabrication du papier

1.2 Zéolites

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de débarrasser l'eau de procédés industriels des matières en suspension et de produire une eau pouvant respecter les normes de rejets du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec ou encore de produire une eau convenant à un futur usage domestique. On retrouve dans l'eau de procédé plusieurs particules qui semblent très inoffensives et dont l'insouciance ne semble à prime à bord causer aucun problème. Néanmoins, la présence des interactions qui peuvent exister entre les différentes particules peut causer de grands maux de tête lorsqu'il vient temps de passer à l'action de la purification.

L'utilisation des microparticules telle que la bentonite dans le traitement des eaux usées est bien connue dans le domaine papetier. Agissant sur l'absorption et la rétention des particules colloïdales, la réduction des particules en suspension et le contrôle de la poix et des contaminants, les microparticules sont devenues un outil important en vue d'améliorer la productivité de la machine à papier. Une nouvelle microparticule qui suscite un intérêt grandissant dans le monde papetier est sans aucun doute la zéolite.

D'abord fortement utilisé dans les détergents, on tente de lui trouver une place dans le monde des pâtes et papiers.

On désigne par détergents toutes les substances possédant des propriétés de nettoyage. Les savons sont les plus anciens détergents utilisés. Cependant, les détergents ne peuvent pas être utilisés en milieu acide et dans les eaux dures en raison de l'insolubilité de leurs dérivés alcalino-terreux. Pour remédier à ce problème, on ajoutait environ 35% à 50% [33] de triphosphate de sodium dans les détergents. Ainsi, on pouvait maintenir un milieu alcalin afin que le détergent soit soluble pour un nettoyage efficace et aussi réduire la dureté de l'eau, c'est-à-dire la teneur en calcium et en magnésium dans l'eau qui perturbe le nettoyage en réagissant avec les tensioactifs pour donner des produits insolubles.

Toutefois, l'utilisation massive des détergents a eu un mauvais impact sur l'environnement. Ainsi, dans les eaux, le principal facteur limitant est le phosphore et

l'azote. Avec une augmentation de la concentration de phosphore dans l'environnement relié à l'utilisation des détergents, les algues qui n'ont plus de facteur limitant, puisque l'azote se trouve en quantité illimitée dans l'air et peut être fixé directement par certains microorganismes, peuvent donc se multiplier. Dans certains cas, le phytoplancton croît de façon explosive produisant des floraisons algales.

Ainsi, la croissance rapide d'algues consomme de l'oxygène, ce qui entraîne une acidification de l'eau et la turbidité de l'eau. Les poissons vont dépérir faute d'oxygène entraînant une décomposition accélérée. Enfin, dans le même temps, l'azote n'est pas un facteur limitant qui limite la croissance des algues car cet obstacle est contourné par le développement du phytoplancton capable de fixer l'azote gazeux de l'atmosphère.

Ainsi, le phosphore entraîne l'eutrophisation, c'est-à-dire une évolution de l'eau marquée par la prolifération végétale et l'apparition des nuisances qui en découlent (disparition de la faune, turbidité, odeurs). L'eutrophisation engendre une diminution des usages des plans d'eau (pêche, loisirs, eau potable), et la diminution de l'efficacité des traitements d'eau potable liée à la multiplication des matières en suspension et à la transformation des caractéristiques de l'eau (odeurs, goût).

C'est pourquoi les fabricants de lessives s'étaient engagés, à créer au moins une lessive sans phosphates. Aujourd'hui, les zéolites synthétiques sont la principale alternative aux phosphates pour adoucir l'eau de lavage [34]. De plus, les zéolites présentent une faible toxicité, ne contribuent d'aucune façon à l'eutrophisation des lacs et un faible risque sur la santé humaine. Toutes ces démarches entreprises par les fabricants de détergents pour réduire la dureté de l'eau en utilisant la zéolite trouvent une application intéressante dans le monde des pâtes et papiers.

1.2.1 Historique

L'histoire de la zéolite a débuté en 1756 lorsqu'elle a été décrite par un minéralogiste Suédois. Le Baron Axel Cronstedt classifia la stilbite comme faisant partie d'une nouvelle classe de minéraux. Il a observé qu'en chauffant la stilbite, elle produisait de la

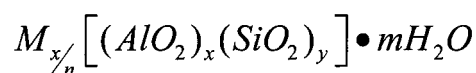
vapeur. C'est pourquoi, il baptisa ce nouveau groupe de minéral zéolite qui est la concaténation de deux mots grecs : *zéo* et *lithos* qui signifient pierre qui bout[35].

Ce n'est que dans le milieu des années 1930 que l'on commença à s'intéresser sur le pouvoir adsorbant des zéolites. En 1948, un scientifique du nom de Barrer synthétisa pour la première fois les zéolites. En 1954, Union Carbide utilisa la zéolite synthétique comme catalyseur. Cependant, ce n'est que dans les années 1970, que les zéolites ont été utilisées pour la première fois comme application environnementale. On y trouve aujourd'hui de nombreuses applications commerciales [36] :

- Catalyseur;
- Traitement des eaux usées;
- Remplacement des phosphates dans l'industrie des détergents;
- Pour la séparation des hydrocarbures comme tamis moléculaire;
- Purificateur de gaz;
- Contrôle du pH et de l'humidité des sols;
- Agent de séchage

1.2.2 Composition et structure des zéolites

La formule générale des zéolites est [35] :



Où x et y sont des nombres entiers et le rapport y/x est plus grand ou égal à 1. Pour ce qui est de l'indice n , c'est le nombre de valence du cation M et m et le nombre de molécule d'eau.

Les zéolites sont des aluminosilicates poreux et cristallins dont la structure tridimensionnelle est constituée de tétraèdres formés à partir de molécules AlO_4 et SiO_4 [35]. L'unité de base est représentée à la figure 1.8.

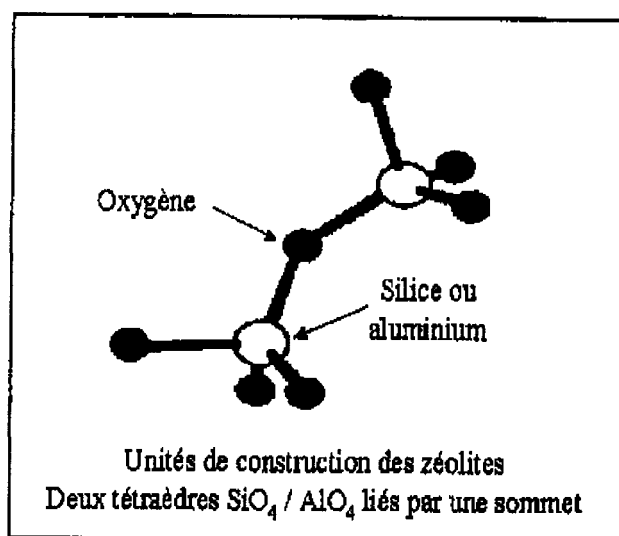


Figure 1.8 Unité de construction des zéolites

Chaque tétraèdre de silicium-oxygène est électriquement neutre lorsqu'il fait partie du réseau tridimensionnel car chaque oxygène est partagé entre deux tétraèdres. La structure résultante forme un réseau tridimensionnel régulier contenant des pores de dimension moléculaire et dont seules les molécules ayant la bonne dimension peuvent y pénétrer.

La structure de la zéolite peut être représentée par quatre modèles de structures soit selon une structure solide (tétraèdre, octaèdre ou cubique), selon une structure en ligne ou selon une structure en balles et bâtons comme le montre la figure 1.9. La substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans une telle structure crée un déséquilibre de charges. Pour maintenir la neutralité électrique, chaque tétraèdre $[AlO_4]$ nécessite d'être contrebalancé par un ion métallique. Les pores d'une zéolite sont de taille uniforme. Ces pores sont souvent associés à la structure particulière de la zéolite qu'on distingue par une super cage. Il est

possible d'en retrouver plusieurs types dont leur taille varie de 3 à 10 Å dont la valeur dépend uniquement de la structure unitaire du cristal [35]. Les nombreux pores des zéolites en font des molécules dont la surface spécifique est très élevée. De plus, les pores leur confèrent un potentiel de sélectivité envers différents ions, alors que les atomes d'aluminium des zéolites confèrent à celles-ci leur capacité d'échange cationique, lorsqu'un échange ionique a lieu dans la zéolite.

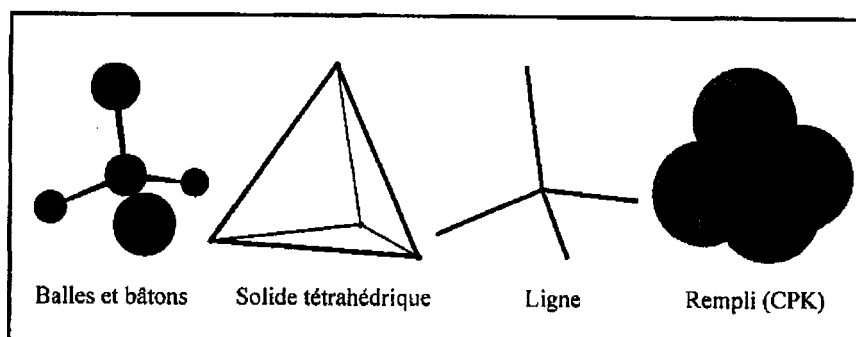


Figure 1.9 Modèle de structure de zéolites

Les plus importantes structures de zéolites sont basées sur l'unité *sodalite*. Le minéral sodalite est lui-même constitué de plusieurs unités de sodalite. La structure de la zéolite-A est illustrée à la figure 1.10 [36] :

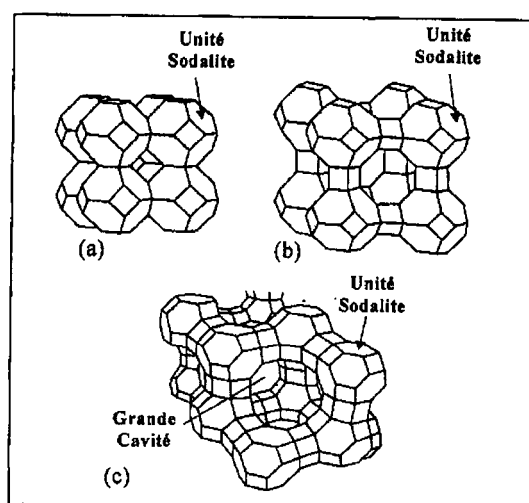


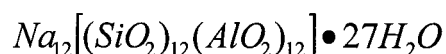
Figure 1.10 Unité sodalite de zéolite

La figure 1.11 montre une microscopie électronique de la zéolite VALFOR 100.



Figure 1.11 Morphologie d'une zéolite de type A, VALFOR 100

Sa formule générale est :



Dans cette zéolite de type A, le rapport Si / Al est de 1, pour une zéolite de type Y, le rapport Si / Al est de 1,5 pour 3 et peut même atteindre 5,5. Ce rapport Si / Al influence les caractéristiques de la zéolite et permet de classer les différentes structures rencontrées. Lorsque le rapport Si / Al est de 1, comme le cas précédent, la structure est de nature cristalline et les atomes de Si et Al alternent dans la molécule. Lorsqu'il y a un changement dans le rapport Si / Al de la zéolite, ceci affecte la teneur en cation. Ainsi, moins il y a d'aluminium dans la zéolite, moins on y retrouve de possibilité d'échanger des cations. Les zéolites les plus riches en silicium sont hydrophobes et manifestent une affinité pour les hydrocarbures. Lorsque l'on désire employer les zéolites dans le traitement de l'eau, le rapport doit être le plus équilibré possible afin d'éviter l'hydrophobicité des molécules riches en silicium.

Les zéolites se classent en différentes catégories selon leur structure spécifique, leur formule chimique et la dimension de leurs pores. De plus, elles ont la particularité d'être

modifiées. Le tableau 1.1 présente quelques caractéristiques de base de ces différentes zéolites [36].

Tableau 1.1 Formule élémentaire, capacité échangeuse de cation et degré de blancheur des zéolites

Zéolite	Formule^a	CEC^b (meq/g)	Blancheur (% ISO)
A	2 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	7,0	96,6
P	2 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	7,0	98,6
Y	5,3 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	4,1	98,6
M10A	13 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	2,1	94,4

^a Déterminée à partir des analyses élémentaires fournies par les fabricants

^b Capacité échangeuse de cations (CEC), calculée pour des zéolites anhydres à partir de la formule développée

Les zéolites peuvent aussi servir d'agent déshydratant en raison de leur caractéristique à se déshydrater facilement. Les zéolites absorbent l'eau afin que ses cations puissent reprendre leur place dans un milieu à coordination plus élevée. Les zéolites peuvent également être utilisées comme échangeuses d'ions. Une zéolite possédant des ions Na⁺ peut être employée pour adoucir l'eau tout simplement en échangeant ces ions avec les ions Ca²⁺ de l'eau dure.

1.2.3 Capacité échangeuse d'ions

Par leur structure et leur composition, les zéolites agissent comme un tamis moléculaire pouvant adsorber différentes molécules selon la dimension des pores. La taille des pores détermine quels types de molécules seront adsorbées à l'intérieur de la cage de la zéolite. Autrement dit, si les pores de la zéolite sont trop petits pour l'ion ou la molécule à

absorber, il n'y aura tout simplement pas d'échange. C'est pourquoi la dimension des pores ou des canaux est très importante.

Les propriétés d'échange de cation des zéolites dépendent de plusieurs facteurs [36] :

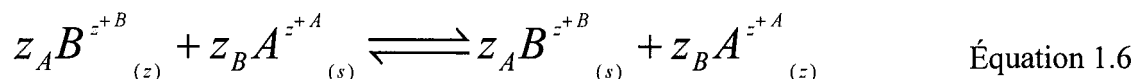
- La concentration du cation en solution;
- L'espèce chimique de l'anion associé au cation de la solution
- La température
- La nature de l'espèce chimique (taille, charge)
- Les propriétés structurales de la particule de zéolite
- Le solvant employé.

La capacité d'échange d'une zéolite dépend principalement de sa composition chimique. Il a été observé qu'une meilleure capacité d'échange a lieu avec les zéolites lorsque le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ est faible. Le tableau 1.2 montre la capacité d'échange de diverses zéolites [9].

Tableau 1.2 Capacité d'échange de diverses zéolites

Zéolite	Rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	CEC (meq/g)
Zéolite A	1,0	7,0
Zéolite X	2,0	5,0
Zéolite T	3,5	3,4

Les zéolites séquestrent les ions en procédant par un échange d'ions sodium contenu initialement dans la zéolite. La réaction d'échange d'ions dans la zéolite peut être représentée comme suit :



Où Z_A et Z_B sont les charges des cations échangés de A et B et z et s font référence à la zéolite et la solution employée.

La fraction équivalente de l'échange de cations dans la solution et de la zéolite peut être définie de la façon suivante :

$$A_S \equiv \frac{Z_A m_{AY_{ZA}}}{Z_A m_{AY_{ZA}} + Z_B m_{BY_{ZB}}} \equiv \frac{Z_A m_S^A}{Z_A m_S^A + Z_B m_S^B} \quad \text{Équation 1.7}$$

$$A_Z \equiv \frac{\text{no. _equivalents _de _l'échange _cation _A}}{\text{total _d'équivalent _des _cations _dans _la _zéolite}} \quad \text{Équation 1.8}$$

Où

M_S^A et M_S^B sont les molarités des ions A et B en équilibre dans la solution.

La figure 1.12 montre une représentation schématique de ce qui se passe lors de la réaction.

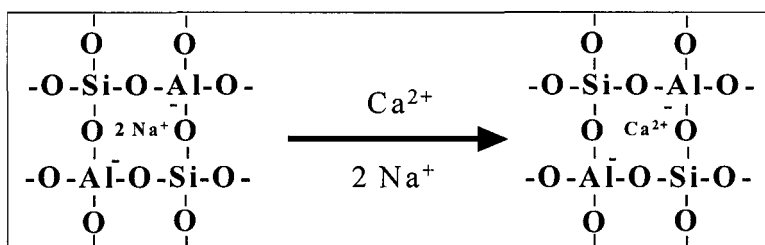


Figure 1.12 Mécanisme de séquestration chez la zéolite

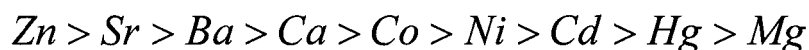
La caractéristique la plus importante des zéolites réside dans son niveau de cavités (pores) qui forment un système de canaux à travers sa structure [35]. Les pores peuvent adsorber d'autres molécules assez petites pour pénétrer à l'intérieur de la structure moléculaire de la zéolite. L'adsorption est donc contrôlée par la taille des cages qui elle est déterminée par la taille du cycle d'unité de sodalite.

1.2.4 Sélectivité des zéolites

La sélectivité d'échange ionique est aussi une caractéristique importante en ce qui concerne la zéolite. La sélectivité est en quelque sorte le tamisage complet de divers cations par les zéolites qui peuvent être attribuées à ces mécanismes suivants [36] :

- Le cation échangeable peut être bloqué durant la synthèse et ne sera pas remplacé en raison de son volume trop important pour pénétrer dans la cage de la zéolite;
- La taille du cation peut être influencée et ainsi retarder l'échange;
- La distribution de la charge dans la structure de la zéolite peut nuire au cation.

Les zéolites ont généralement une plus grande sélectivité pour l'échange d'ions calcium. L'ordre de sélectivité sur certains ions peut être démontré; cependant, la séquence de sélectivité ne tient pas compte de l'influence que peuvent avoir certains facteurs, tels que les propriétés d'échange ionique de la pâte, du pH de la solution fibreuse, de la température et la force de liaison des ions dans la pâte. D'après la littérature [36] l'ordre de sélectivité pour la zéolite de type A serait le suivant :



Pour permettre à des molécules organiques comme ces dernières, de pénétrer ou de diffuser dans la zéolite, les cations monovalents peuvent être remplacés par des cations divalents. Des cations divalents occupent donc des sites à six cycles et laissent ainsi des canaux vides afin de permettre l'adsorption.

1.2.5 Carbonate de calcium versus zéolite

La présence de carbonate de calcium comme charge minérale dans le papier cause problème lorsque ce dernier en présence d'acide se décompose sous forme d'ions calcium et de dioxyde de carbone. Il existe d'autres sources potentielles qui augmentent la concentration en ions calcium dans le procédé de fabrication du papier.

La provenance d'ions calciums autres que la décomposition du carbonate de calcium sont multiples. Cependant, le lavage de la pâte désencrée par des produits chimiques contribue fortement à son augmentation [12].

La variation de la concentration en ions calcium peut provoquer de graves problèmes sur la machine à papier affectant le bon fonctionnement de cette dernière et aussi peut causer des problèmes de jaunissement et de tâches sur le papier produit. La particularité d'échanger des ions de la zéolite pourrait venir régler une partie de ce problème en diminuant considérablement la concentration en ions calcium dans les eaux blanches et dans le bout humide de la machine à papier.

1.2.6 Utilisation de la zéolite dans les pâtes et papiers

Depuis la dernière décennie, de nombreux travaux ont porté sur l'utilisation de la zéolite dans le domaine des pâtes et papiers. Ces recherches concernent particulièrement le domaine du blanchiment, du désencrage et du traitement des effluents. En ce qui concerne le blanchiment des pâtes, on tend à utiliser la zéolite comme agent séquestrant et agent stabilisant du peroxyde [37]. Pour ce qui concerne le désencrage, les propriétés abrasives et d'absorption de la zéolite sont fortement sollicitées [38].

Des recherches effectuées par Abril et al. [39] ont démontré qu'en utilisant de la zéolite comme charge minérale dans la feuille, il est possible d'obtenir une opacité adéquate sans pour autant affecter les propriétés mécaniques du papier. De plus, par leur étude, ils ont réussi à atteindre des gains entre 6-12% pour ce qui est de la rétention comparativement aux charges minérales conventionnelles.

La zéolite a aussi été employée comme microparticule pour favoriser la floculation des matières en suspension et colloïdales lors du traitement d'une eau de désencrage par flottation à air dissous [40]. La zéolite semble donc une alternative intéressante pour les compagnies de pâtes et papier pour la modification de la chimie humide et le traitement de l'eau blanche.

Chapitre 2 - Méthodologie

Dans ce chapitre nous aborderons les principaux ingrédients et les méthodes que nous avons utilisé afin d'étudier les différents paramètres susceptibles d'influencer la zéolite pour séquestrer les ions calcium dans une eau blanche. Ensuite, nous enchaînerons avec la deuxième partie de l'expérimentation en décrivant le matériel et la méthode employée pour étudier l'effet qu'aurait la zéolite 4A lors de la recirculation de l'eau blanche, dans la boucle primaire de recirculation, autour de la machine à papier. Il est important de noter que certains ingrédients comme le type de pâte qui a été utilisée dans la première partie est aussi ou peut être utilisé dans la réalisation de la deuxième série d'expériences.

2.1 Caractéristique des pâtes utilisées

Tout d'abord, regardons principalement ce qui est sensiblement le plus important lorsqu'on parle de la fabrication du papier, le type de pâte.

2.1.1 Pâte thermomécanique non blanchie

Nous avons utilisé de la pâte thermomécanique non blanchie (TMP-NB) provenant d'une usine de pâte et papier de Trois-Rivières pour nos essais. Les différentes caractéristiques de cette pâte sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Caractéristiques de la pâte TMP-NB

Indice d'égouttage (mL)	88,0
Fines (%)	59,8
Cendres (%)	1,41
Longueur des fibres (mm)	0,34
Blancheur ISO (%)	59,1

Afin de simuler l'eau blanche d'une machine à papier dans notre étude, il a été nécessaire de préparer une suspension fibreuse avec ces fibres à une consistance de 0,2%

en pâte. Il faut noter que ces caractéristiques représentent une moyenne sur cette pâte qui a été échantillonnée à différents moments pendant l'étude.

2.1.2 Autres pâtes

D'autres types de pâte ont été utilisés pour approfondir la réalisation de ces expériences. Elles proviennent toujours de la même usine à Trois-Rivières. Il s'agit de la pâte thermomécanique blanchie (TMP-B) et de la pâte Kraft blanchie. Les propriétés de ces pâtes sont illustrées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Caractéristiques de la pâte TMP-B et de la pâte Kraft blanchie

Propriétés	Thermomécanique blanchie (TMP-B)	Kraft blanchie
Indice d'égouttage (mL)	93	551
Fines (%)	40,8	21,5
Cendres (%)	1,99	1,07
Longueur des fibres (mm)	0,61	1,38
Blancheur ISO (%)	68,2	74,8

2.1.3 Pâte provenant de la caisse d'arrivée

Afin d'augmenter la complexité du système, nous avons voulu vérifier l'impact qu'aurait une suspension fibreuse provenant d'une machine à papier sur la performance de séquestration ionique de la zéolite. Il a donc été possible d'utiliser une suspension fibreuse provenant de la caisse d'arrivée de la machine à papier N° 10 de l'usine Kruger à Trois-Rivières pour étudier le comportement de la zéolite. Cette machine fabrique du papier journal à partir d'une pâte thermomécanique et d'une pâte désencrée. Le tableau 2.3 présente les caractéristiques de la suspension de la caisse d'arrivée.

Tableau 2.3 Caractéristiques de la pâte provenant de la caisse d'arrivée de la machine N° 10

Pâte	Consistance (%)	Concentration en CaCO₃ (ppm)	Contenue en cendre (%)
Caisse d'arrivée	1,35	160	4,65

2.2 Caractéristiques des différents types de charges minérales

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées avec différentes charges minérales et d'une zéolite capable d'effectuer des échanges ioniques avec les ions calcium libres. Regardons les caractéristiques de ces dernières afin de mieux comprendre leur comportement dans les expériences.

2.2.1 Carbonate de calcium

La source d'ions calcium nécessaire pour l'expérience provient du carbonate de calcium sous forme brute (GCC) qui nous a été généreusement offert par la compagnie Omya. Le pourcentage en solides de la suspension était de 65%. Pour l'utiliser dans nos expériences, nous avons fait à partir de la solution mère une autre solution de carbonate de calcium brute qui nous permettait d'ajouter une quantité équivalente à 1000 ppm en CaCO₃. Nous avons pour cela dilué une petite quantité de la solution mère afin d'obtenir une solution à 10% en solides.

2.2.2 Zéolite

Nous avons utilisé une zéolite commerciale de type A (VALFOR® 100) obtenue de la compagnie PQ corporation. Le tableau 2.4 nous présente les propriétés physiques de cette zéolite [41]. Selon le fournisseur, cette zéolite possède une capacité d'échange ionique équivalente à 7 meq/g de zéolite anhydre et de 270 à 300 mg CaCO₃/g zéolite (base anhydre) [42].

Tableau 2.4 Caractéristique de la zéolite VALFOR 100

Propriété	Caractéristique
Couleur	Blanche (95% ISO)
Formule chimique	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$
Structure cristalline	Cubique
Densité	0,40 – 0,48 g/cm ³
Surface spécifique	720 – 900 m ² /g
Diamètre nominal des pores	4,2 Å
Diamètre de la zéolite	3 – 5 µm

2.3 Autres ingrédients

Afin de se rapprocher le plus possible de ce qui peut se passer lors de la fabrication du papier, nous avons tenté de reproduire le plus possible une eau blanche en laboratoire pour que notre modèle d'étude soit le plus réaliste possible. Dans un premier cas, nous avons extrait des matières dissoutes et colloïdales du bois, et aussi réalisé les expériences avec une vraie eau blanche pour encore mieux simuler le comportement de notre zéolite 4A.

2.3.1 Matières dissoutes et colloïdales

Un des paramètres qu'il a été essentiel d'étudier a été les matières dissoutes et colloïdales (DCS). Ils ont été extraits des copeaux de trois sortes d'essences tels que le Sapin Baumier, l'Épinette noire et le Pin gris provenant de l'usine Kruger à Trois-Rivières. Pour l'extraction, nous avons utilisé un lessiveur de laboratoire dans lequel est produit de la vapeur à 160°C. Cette dernière est utilisée pour imprégner les copeaux durant 20 minutes sous une pression entre 75-100 psi. À la suite de cette collecte, nous ajoutons une quantité connue à notre eau blanche pour déterminer l'effet des matières colloïdales et dissoutes sur la capacité de séquestration de la zéolite.

2.3.2 Eau blanche

Afin de vérifier plus en détail l'impact qu'aurait la zéolite dans une eau blanche réelle provenant d'une machine à papier, nous avons utilisé des eaux blanches provenant du filtre à disque de la machine à papier N° 5 à l'usine Kruger de Trois-Rivières pour faire nos tests. Cette machine fabrique du papier surcalandré à partir de pâtes thermomécaniques non-blanchie et blanchie et de pâte Kraft. Trois types d'eau blanche ont été étudiés dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 Caractéristiques des eaux blanches provenant du filtre à disques de la machine à papier N° 5

Eau blanche	Consistance (%)	Concentration en CaCO_3 (ppm)	Contenu en cendre (%)
Clarifiée	0,037	160	3,06
Pauvre	0,053	150	4,57
Riche	0,253	130	7,45

2.3.3 Acides

Le maintien du pH dans les procédés papetiers est d'une importance primordiale. Si nous ne maintenons pas les conditions de fabrication stable, nous risquons de voir apparaître toutes sortes de problèmes ce pourquoi on désire maintenir les conditions d'opération le plus stable possible pour obtenir la même qualité de papier. Dans nos expériences, nous avons eu recours à plusieurs types d'acide. Le maintien du pH a été réalisé pour la plupart du temps avec un acide fort, l'acide chlorhydrique (HCl). Cependant, pour d'autres études, nous avons utilisé un acide faible, de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et un autre acide, soit l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Le but d'utiliser de l'acide phosphorique est d'introduire dans la suspension fibreuse des ions PO_4^{3-} qui auront pour fonction de protéger la dissolution du carbonate de calcium (GCC).

2.4 Protocole expérimental pour l'étude des paramètres ayant une influence sur la capacité de séquestration

La figure 2.1 présente le montage ayant permis d'effectuer l'étude des paramètres susceptibles d'influencer l'efficacité de séquestration de la zéolite.

Tout d'abord afin de réaliser ces expériences, on a préalablement fixé la température du bain à température contrôlée à 50°C pour tous les essais. Cette température a été établie dans le but de reproduire la température réelle d'une eau blanche d'une machine à papier. Cependant, lorsque nous devons étudier plus particulièrement l'effet de la température sur la capacité de séquestration ionique de la zéolite, certains essais ont été effectués à la température de la pièce, soit 25°C.

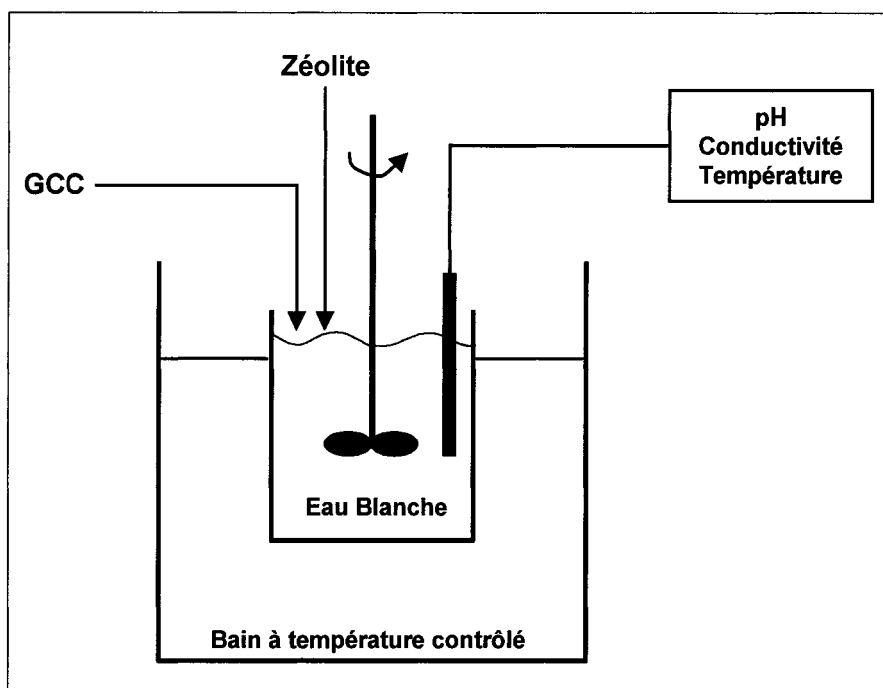


Figure 2.1 Montage expérimental pour l'étude de la séquestration des ions calcium

Pour la réalisation de ces expériences, il a été nécessaire de d'abord étudier le comportement de la zéolite dans un milieu simplifié, tout ça afin de bien connaître en premier lieu les réactions possibles de la zéolite. C'est pourquoi il a été nécessaire de simplifier le système d'eau blanche et de le remplacer par de l'eau déminéralisée ayant une conductivité inférieure à $2 \mu\text{S/cm}$. Ainsi pour chaque essai, on a premièrement évalué si le paramètre en question avait une influence dans le système simplifié d'eau blanche et ensuite on regardait si le même paramètre avait un comportement similaire dans une eau blanche simulée. Lorsqu'on parle d'eau blanche simulée, on réfère plutôt à reproduire grossièrement une eau blanche avec de la pâte TMP-NB à une consistance de 0,2% maintenue à une température de 50°C . Pour reproduire cette eau blanche, il était important d'effectuer ce mélange avec le plus grand soin possible en utilisant de l'eau déminéralisée afin d'introduire le moins possible d'ions calcium dans notre mélange, ce qui aurait pu fausser notre évaluation sur la capacité de séquestration ionique de la zéolite.

Pour commencer l'expérience, on prélève une quantité de 500 ml d'eau déminéralisée ou d'eau blanche simulée que l'on introduit dans un bécher d'un litre. Le bécher étant solidement fixé à l'intérieur du bain à température contrôlée. Ensuite, l'eau blanche simulée était soumise à une agitation constante de 500 révolutions par minute pour maintenir la suspension homogène. Une quantité prédéterminée de GCC (de 200 à 1000 mg/L) a été ajoutée au système en agitation. Par la suite, le pH de la suspension a été ajusté à un pH de 5 en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl). La quantité ajoutée pour fixer le pH à 5 était très faible, afin de ne pas influencer la concentration des particules ajoutées au système d'eau blanche. En introduisant dans le système un acide, ceci a pour effet de dissoudre complètement le carbonate de calcium afin de ne retrouver que des ions calcium libres nécessaires pour l'étude de la séquestration. La zéolite de type Na-A était ensuite ajoutée dans le système en agitation. Les concentrations en zéolite qui ont été ajoutées varient aussi d'une expérience à l'autre. On retrouve des concentrations de 0-1 g/L et même jusqu'à 5g/L dans certaines expériences. Après avoir introduit une quantité de zéolite, il faut attendre 5 minutes afin que la zéolite puisse réagir avec les ions calcium dans la suspension. Pour chaque étape, le pH, la conductivité et la

température ont été enregistrés. À la fin du temps de réaction, les 500 ml de suspension sont filtrés sur une membrane microporeuse de 0,8 μm en ester de cellulose. Ensuite, une quantité de filtrat était utilisée afin de déterminer la concentration en ions calcium par titrage à l'aide de l'EDTA. Un indicateur, l'hydroxynaphtol bleu, est utilisé lors de la titration à l'EDTA pour déterminer le point de virage. Les concentrations en ion calcium obtenues lors de la titration ont été rapportées en concentration de carbonate de calcium (mg/L) pour chaque expérience. De plus, deux titrations à l'EDTA ont été effectuées pour chaque valeur obtenue en concentration de carbonate de calcium et la moyenne des deux essais a été calculée. Chaque série d'expériences a également été répétée trois fois afin de déterminer l'erreur expérimentale.

Plusieurs paramètres ont été étudiés pour la réalisation de ce mémoire. Ils feront l'objet d'une description et d'une analyse plus approfondie dans le chapitre suivant. Voici un exemple de séquence typique utilisé pour la réalisation d'une expérience :

- Prendre un volume de 500 ml d'eau blanche
- Introduire une quantité de carbonate de calcium sous forme de GCC
- Ajustement du pH
- Mesurer la température, le pH et la conductivité
- Ajouter une quantité de zéolite VALFOR 100
- Laisser réagir 5 minutes
- Mesurer la température, le pH et la conductivité
- Filtrer le volume de 500 ml sur un filtre 0,8 μm
- Recueillir un volume précis du filtrat
- Titration à l'EDTA

2.5 Protocole expérimental de l'application de la zéolite sur la recirculation de l'eau blanche d'une machine à papier

La figure 2.2 présente le montage expérimental utilisé pour réaliser les essais de la deuxième partie de l'étude concernant la capacité de séquestration de la zéolite sur la recirculation de l'eau blanche d'une machine à papier.

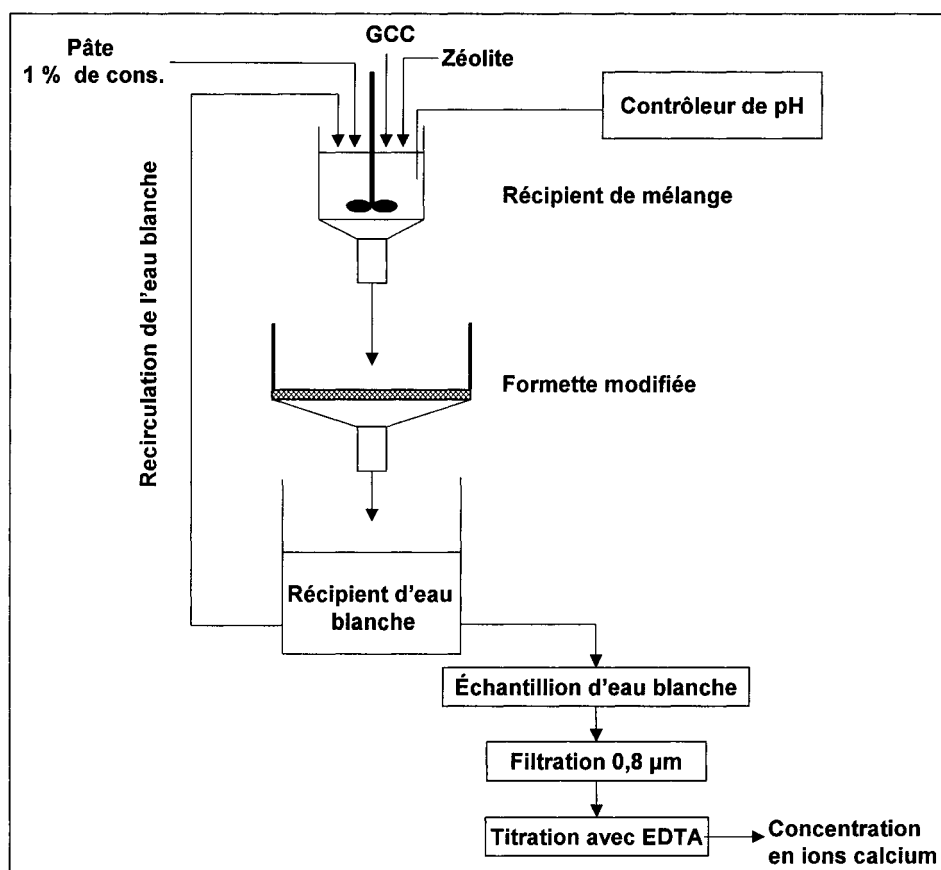


Figure 2.2 Montage expérimental pour l'étude de la séquestration des ions calcium avec recirculation de l'eau blanche

Il a été conçu afin de simuler la boucle de recirculation du circuit primaire d'eau blanche d'une machine à papier. Le matériel utilisé est le même que celui utilisé pour la première section.

Tout d'abord, afin réaliser ces séries d'expériences, il a été préalablement établi qu'il y aurait recirculation de l'eau blanche afin de préparer 20 feuilles. Premièrement, on prélève un volume de 120 ml de pâte TMP-NB ayant une consistance de 1,0% auquel on ajoute un volume de 500 ml d'eau blanche qu'on introduit dans le récipient de mélange. Il est important de noter que pour la fabrication de la première feuille, on utilisera 500 ml d'eau déminéralisée puisqu'il n'a pas encore eu de recirculation pour permettre la fabrication d'une eau blanche. La suspension fibreuse est maintenue agitée (500 rpm) pendant toute la durée de l'expérience afin d'assurer une homogénéité de la suspension.

Ici, le récipient de mélange qui est utilisé simule la caisse d'arrivée d'une machine à papier où la pâte et les autres différents ingrédients nécessaires à la fabrication du papier sont ajoutés, puis mélangés avant d'être déposés sur la table de formation de la machine à papier.

Ensuite, il faut mettre le contrôleur de pH en marche afin que la suspension fibreuse puisse atteindre le pH désiré. Dans certaines expériences, le pH a été fixé à 5 et dans d'autres, le pH a été fixé à 7 afin d'évaluer l'effet de la recirculation sur le pH. Différents acides ont été utilisés afin de maintenir le pH aux conditions déterminées. Pour ce faire, un acide faible, l'acide phosphorique (H_3PO_4), un acide fort, de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ont été utilisés. Une fois que le pH désiré était obtenu par le contrôleur de pH, le GCC était ajouté dans le récipient de mélange. Le temps de mélange était d'environ une minute. Ensuite, une quantité de zéolite était ajoutée et le temps de mélange était de 5 minutes.

Avant que le temps de mélange pour la zéolite ne prenne fin, un volume de 500 ml d'eau blanche ayant servi à la recirculation précédente (dans le cas où c'est la première recirculation, on utilise encore de l'eau déminéralisée) est déposé sur la toile de 150 mailles au pouce (mesh) afin de bien accueillir la suspension fibreuse.

Habituellement, lorsque l'on fabrique des feuilles en laboratoire on utilise une formette anglaise. Cependant, pour les besoins de l'expérience, cette formette a été modifiée. On utilise un court cylindre de polycarbonate qui contient environ 1,5L de solution. Ce

cylindre modifié est fixé sur la toile à l'aide de pinces. Dans le but de reproduire ou de simuler ce qui se passe sur une machine à papier, la formette modifiée joue le rôle d'une table de formation où la feuille de papier est formée.

Lorsque la suspension fibreuse est déposée sur la toile, on attend un léger instant avant de drainer la suspension pour récupérer la feuille. L'eau blanche est récupérée dans un contenant en plastique qui servira à la fabrication de la feuille suivante. De cette eau blanche, on prélève environ 50 ml qui serviront à déterminer par la méthode de titration à l'EDTA la concentration en ions calcium. L'indicateur coloré utilisé lors de la titration à l'EDTA est aussi l'hydroxynaphtol bleu. Les concentrations en ion calcium obtenu lors de la titration ont aussi été rapportées en concentration de carbonate de calcium (mg/L) pour chaque expérience.

En ce qui concerne le traitement réservé aux feuilles, il faut noter que celles-ci sont pressées sur une presse prévue à cet effet et séchées dans une chambre à humidité contrôlée selon la méthode décrite dans TAPPI Test Methods (T-205). Une fois que la feuille est bien sèche, elle sera soumise au test de blancheur ISO et d'opacité ISO. Ces deux lectures sont effectuées sur l'appareil Technibrite.

Voici un exemple de protocole expérimental qui a été utilisé pour la réalisation de cette section d'étude.

- Prélever 120 mL de pâte TMP-NB à 1% de consistance
- Ajouter 500 mL d'eau blanche
- Mettre le système d'agitation en marche 500 tours par minute
- Mettre le contrôleur de pH sous tension
- Ajouter la quantité de carbonate de calcium nécessaire
- Attendre 1 minute

- Ajouter si nécessaire la quantité de zéolite nécessaire
- Attendre 5 minutes
- Déposer 500 mL d'eau blanche sur la toile de 150 mailles
- Arrêter le système d'agitation et le contrôleur de pH
- Vidanger le contenu du récipient pour former une feuille sur la toile de 150 mailles
- Prélever 50 mL de l'eau blanche
- Recommencer les étapes pour une seconde recirculation

Chapitre 3 - Résultats

Dans cette première partie des résultats, nous avons évalué divers paramètres susceptibles d'influencer la capacité de séquestration de la zéolite dans une eau blanche d'une machine à papier. Nous évaluerons dans un premier temps les paramètres influençant la capacité de séquestration lorsque l'eau blanche circule dans un système fermé afin de reproduire le comportement de la zéolite 4A à l'atelier des pâtes thermomécaniques. Par la suite, nous évaluerons l'influence de la recirculation de la zéolite 4A dans la boucle primaire d'eau blanche se situant dans le circuit autour de la machine à papier. L'indice de blancheur ainsi que l'indice d'opacité seront évalués pour chaque feuille produite lors de la recirculation de l'eau blanche. Ainsi, nous serons en mesure de déterminer les meilleures combinaisons qui offriront un meilleur indice de blancheur et d'opacité et des concentrations les plus faibles possibles en ions calcium.

3.1 Impact des différents paramètres

3.1.1 Étude préliminaire de l'efficacité de la zéolite

Avant de débiter l'étude sur les différents paramètres susceptibles d'influencer les réactions ioniques entre la zéolite et le calcium, il était primordial de déterminer si la zéolite qu'on utiliserait possédait bel et bien la capacité de séquestrer les ions calcium. Pour ce faire, nous avons décidé d'évaluer son efficacité pour différents dosages dans un système simple, c'est-à-dire dans un milieu contenant uniquement de l'eau déminéralisée et dans un système légèrement plus complexe, soit une eau blanche simulée.

Pour cette série d'expériences, on a utilisé le chlorure de calcium comme source d'ion calcium, puisque ce dernier possède la particularité de se dissoudre complètement lorsqu'il est mis en solution. Cette alternative temporaire au carbonate de calcium (GCC) a été nécessaire afin de mieux comprendre et d'évaluer l'efficacité de séquestration de la zéolite utilisée. Cette procédure avait pour but de simplifier les interactions possibles entre le carbonate de calcium sous forme solide ou d'ions calcium et la zéolite, la

présence de fibres, le pH du milieu, etc. Les figures 3.1 et 3.2 nous indiquent que la zéolite VALFOR 100 possède la capacité de séquestrer les ions calcium contenu dans l'eau déminéralisée et dans notre eau blanche synthétique.

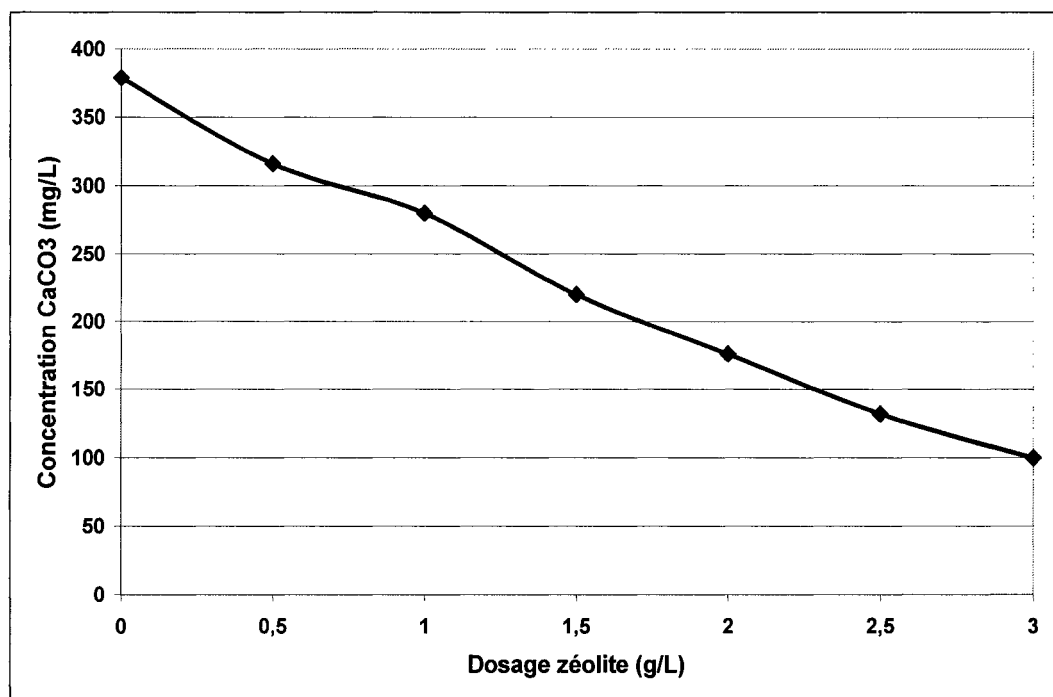


Figure 3.1 Effet de la séquestration des ions calcium provenant du CaCl_2 par la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

Il est intéressant de remarquer que pour ces deux résultats précédents, la concentration initiale en carbonate de calcium n'est pas la même et que le dosage en zéolite a été modifié afin de mieux étudier le comportement de séquestration. Ainsi, lorsqu'il y a une présence plus importante d'ions calcium nous avons besoin d'une plus grande quantité de zéolite pour réduire la concentration en ions calcium dans l'eau blanche. Il est donc possible d'en conclure que la capacité de séquestration de la zéolite VALFOR 100 a un effet séquestrant significatif puisque la concentration d'ions calcium libre présent dans la suspension est réduite lorsqu'il y a une augmentation du dosage de la zéolite 4A.

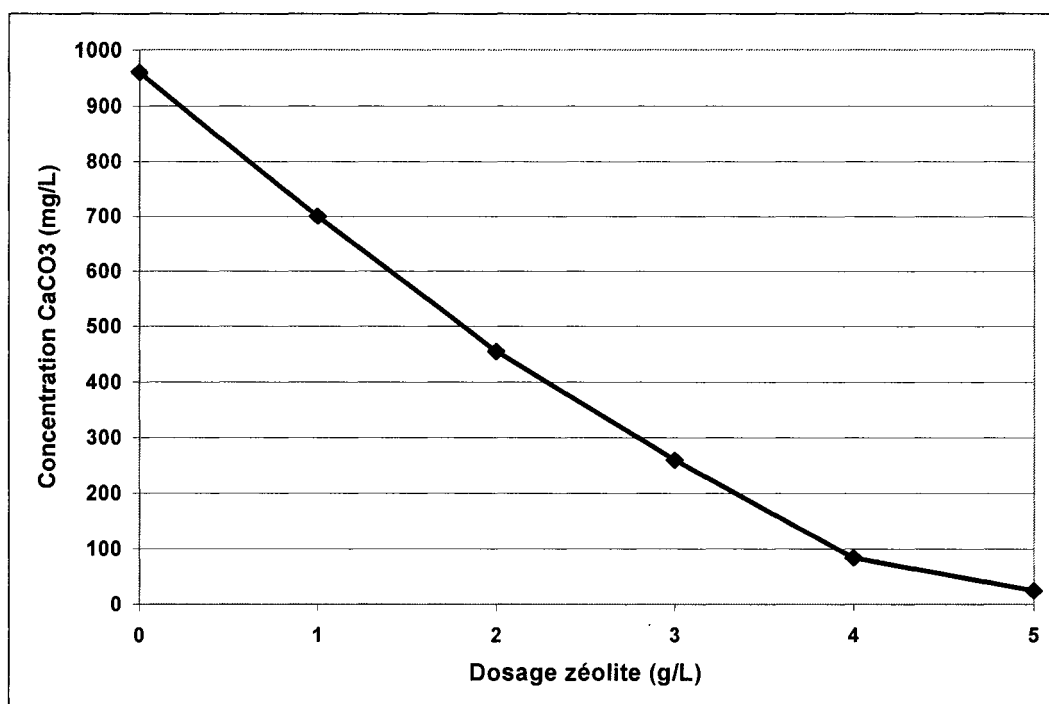


Figure 3.2 Effet de la séquestration des ions calcium provenant du CaCl_2 par la zéolite 4A dans l'eau blanche

3.1.2 Effet de la conductivité

Pour ces expériences, la conductivité a été modifiée en ajoutant du chlorure de sodium dans le système, ce qui nous a permis d'obtenir différents niveaux de conductivité.

Avant de réaliser ces expériences, nous voulions d'abord déterminer le meilleur moment pour modifier la conductivité afin de se rapprocher le plus possible des conditions actuelles en usine. C'est pourquoi différents tests ont été réalisés pour déterminer les conditions qui se rapprocheraient le plus de la réalité. Nous voulions étudier si le changement de la conductivité en laboratoire pouvait avoir un impact sur le pouvoir de séquestration de la zéolite.

Nous avons d'abord procédé à une étude préliminaire sur l'ajout du chlorure de sodium à trois différents points. Dans un premier temps, nous avons regardé l'impact que pourrait avoir son ajout avant l'addition du carbonate de calcium. Dans un deuxième temps, après

l'ajout du carbonate de calcium et juste avant l'ajout de la zéolite et finalement, après l'ajout de la zéolite. Nos résultats indiquent que le point d'addition du chlorure de sodium n'a pas d'effet significatif sur la capacité de séquestration de la zéolite.

Cependant, nous avons décidé de tenir compte que le meilleur endroit pour l'analyse de ce paramètre devait le plus possible ressembler à ce qu'on pourrait retrouver en usine. C'est pourquoi, le meilleur scénario pour ajouter les ions sodium afin de modifier la conductivité était le deuxième cas, soit l'ajout après le carbonate de calcium et avant la zéolite. Ainsi, dans une eau blanche de machine à papier fabricant du papier supercalandré nous obtenons habituellement des conductivités de l'ordre de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. C'est pourquoi dans nos expériences, nous avons fait varier la conductivité pour obtenir une conductivité similaire à ce qu'on pouvait rencontrer dans une usine de pâtes et papiers.

Les figures 3.3 et 3.4 présentent l'effet de la conductivité sur la capacité de séquestration des ions calcium par la zéolite 4A. Dans les deux cas, la concentration en ions calcium diminue lorsque le dosage de zéolite augmente, et ce, pour toutes les conductivités étudiées.

On constate aussi que la concentration d'ions calcium libres résiduelle dépend des dosages de zéolite, ce qui est attribuable à la capacité d'échange ionique de la zéolite de type 4A. De plus, l'efficacité de la zéolite est légèrement réduite lorsqu'on augmente la conductivité.

Dans le cas de l'eau blanche, pour des conductivités élevées (2630 $\mu\text{S}/\text{cm}$), la courbe est légèrement décalée comparativement aux autres conductivités étudiées. Ceci peut être attribué au fait que la concentration initiale est plus élevée en carbonate de calcium pour cette série d'expériences.

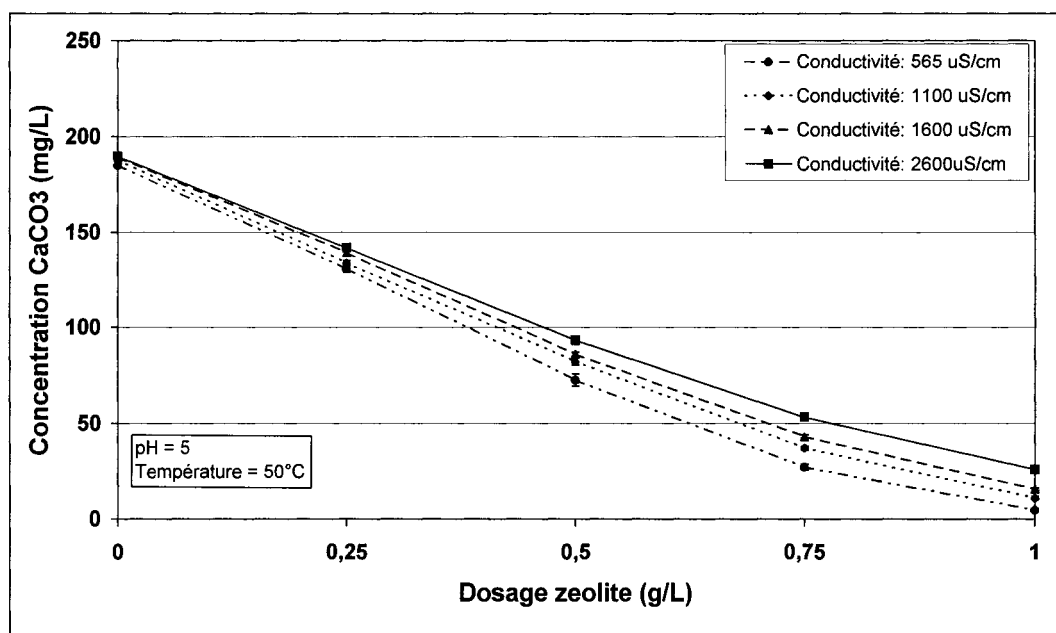


Figure 3.3 Effet de la conductivité sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

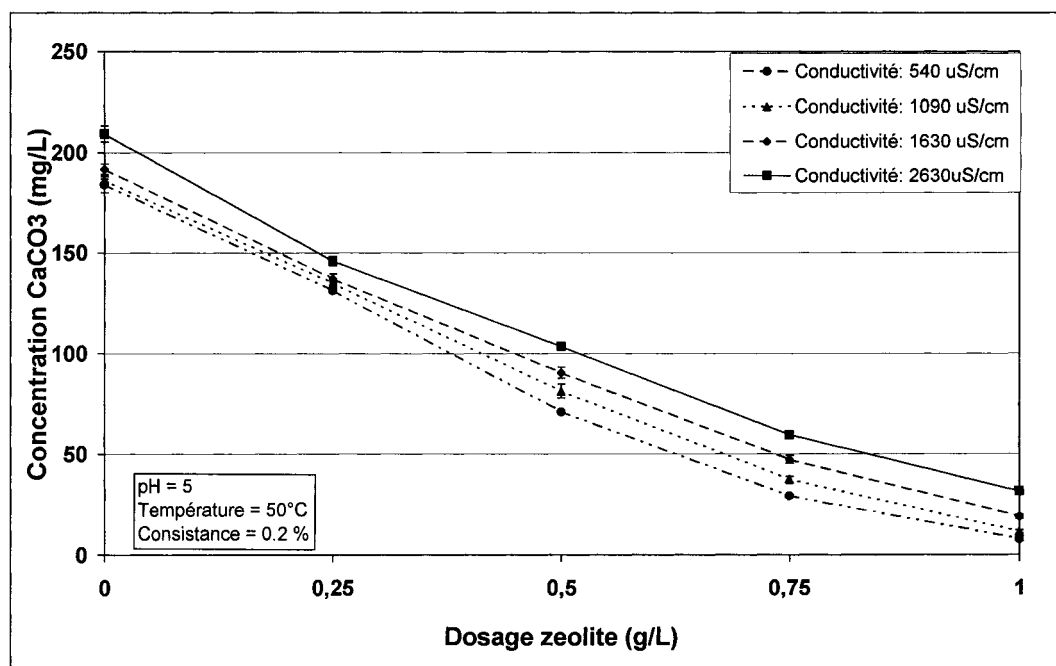


Figure 3.4 Effet de la conductivité sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche

L'effet de la conductivité sur la capacité d'échange de la zéolite peut être attribué à la pression osmotique plus élevée développée dans la phase aqueuse où la concentration d'ion de sodium est augmentée. Cette pression osmotique plus élevée réduit la capacité de l'ion de sodium de sortir de la structure de la zéolite ce qui réduit la capture d'ions calcium. Par conséquent, les capacités de la zéolite 4A seront réduites à des niveaux élevés de conductivité bien que l'efficacité soit toujours très acceptable.

3.1.3 Effet de la variation de la concentration en carbonate de calcium

Pour cette expérience, nous voulions vérifier comment se comporterait la zéolite lorsque la concentration en ions calcium dans le système serait élevée.

Les figures 3.5 et 3.6 montrent l'efficacité de séquestration de la zéolite dans l'eau déminéralisée et l'eau blanche.

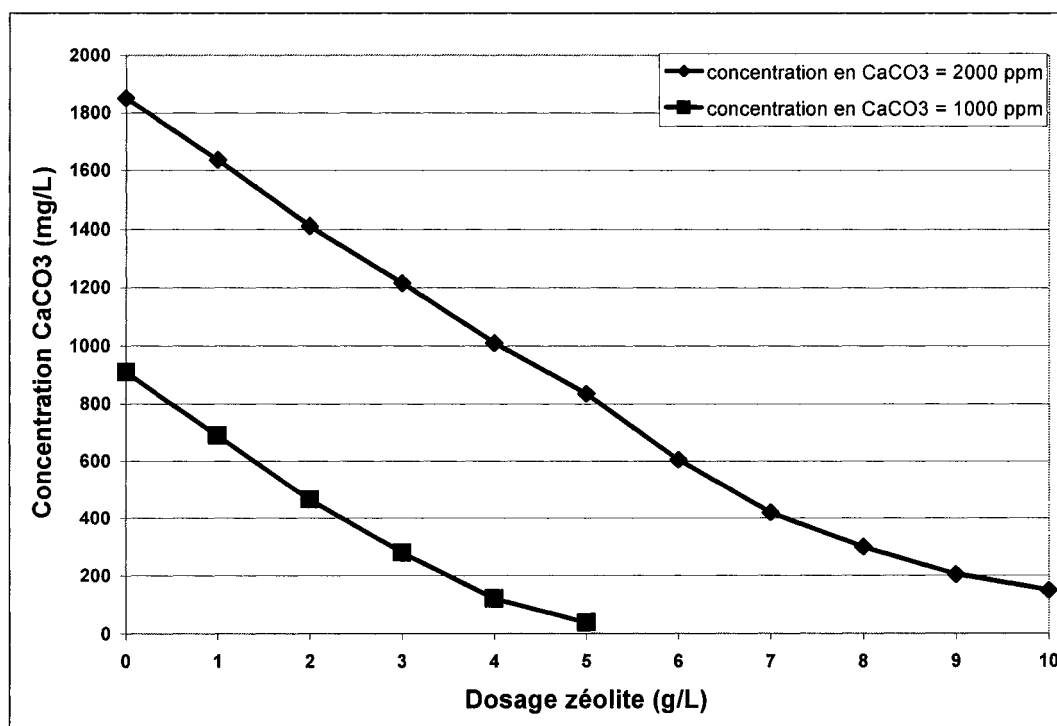


Figure 3.5 Effet de la concentration en carbonate de calcium sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

On constate que la zéolite peut séquestrer les ions calcium dans chacun des cas. On observe aussi que plus on augmente le dosage de zéolite, plus la concentration résiduelle en ions calcium diminue. Cependant, il faut une plus grande quantité de zéolite pour séquestrer davantage lorsque la concentration en carbonate de calcium est élevée. Il en est de même pour les deux cas étudiés.

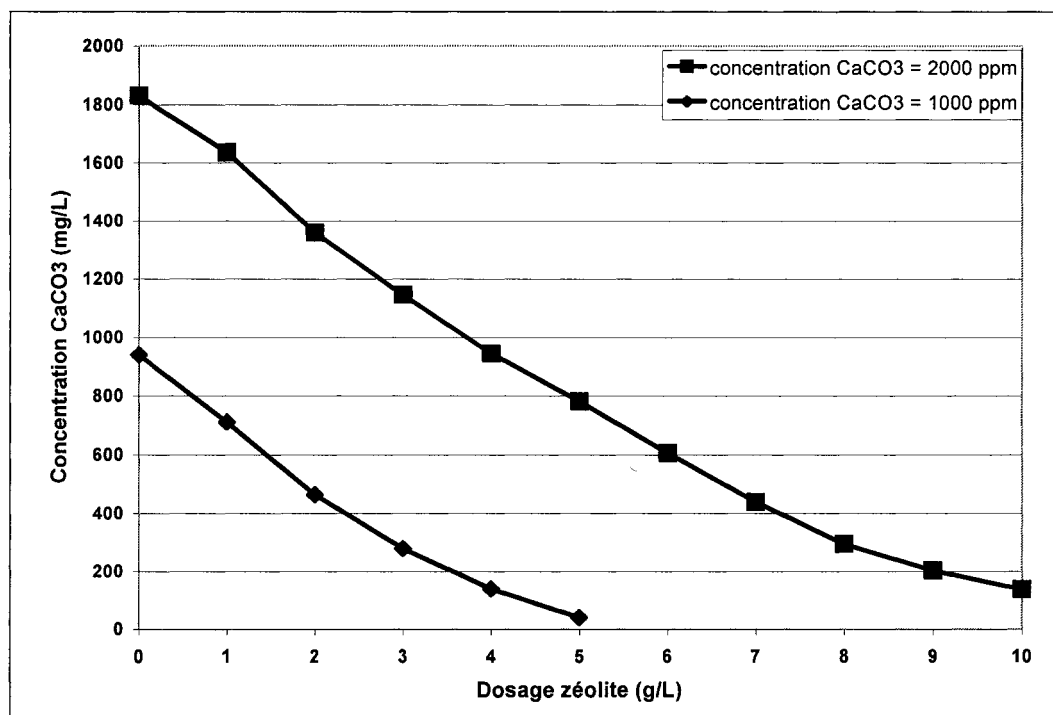


Figure 3.6 Effet de la concentration en carbonate de calcium sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche

D'après les résultats précédents, on semble démontrer que moins il y a d'ions calcium présents initialement, plus rapidement on obtient une concentration résiduelle acceptable en ions calcium. Ceci peut être expliqué par le fait que plus il y a de carbonate de calcium présent dans la suspension, plus la quantité d'acide nécessaire pour atteindre un pH acide, soit un pH de 5 est grande. En effet, il faut ajouter une plus grande quantité d'acide au mélange pour dissoudre le pigment sous la forme d'ions calcium et pour atteindre le pH acide désiré. Ceci fait donc en sorte que lors que nous ajoutons de l'acide à la suspension, nous haussons la conductivité dans le mélange. Plus la conductivité est

élevée, plus grande sont les interactions entre les autres ions et la zéolite. Ainsi, la pression osmotique à l'extérieur de la cage de la zéolite est plus élevée, empêchant les ions sodium de sortir de la cage de la zéolite et retardant par le fait même les ions calcium de pénétrer à l'intérieur de la cage.

De plus, la présence de fibres dans l'eau blanche ne semble pas retarder ou bloquer la capacité de la zéolite à capturer les ions calcium puisque les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes. Plus nous avons une concentration initiale élevée en carbonate de calcium, plus grande sera la concentration de la zéolite que nous devons ajouter dans la suspension afin d'obtenir une concentration résiduelle acceptable dans le système en ions calcium.

3.1.4 Effet de la température

Afin de vérifier l'impact de la température, nous avons choisi deux niveaux, soit la température de la pièce 25 °C et une température similaire à celle que l'on retrouve dans le système d'une machine à papier, soit 50 °C. Les figures 3.7 et 3.8 présentent l'effet de la température sur la capacité de séquestration de la zéolite dans l'eau déminéralisée et l'eau blanche. On note que pour la température de 50 °C on obtient une légère amélioration de la performance de séquestration comparativement à la température de la pièce. De plus, d'après la figure 3.8, cette différence semble s'accroître légèrement lorsque nous avons un milieu contenant des fibres. D'après des recherches, il a été prouvé qu'une augmentation de la température favorise la dissociation des groupes hydroxyle à la surface de la zéolite ayant pour résultat une charge anionique plus élevée [43]. Une température plus élevée augmente également la déshydratation des ions calcium ayant pour résultat une taille plus petite. Par conséquent, les ions de calcium entrent plus facilement à l'intérieur de la structure de la zéolite améliorant la séquestration globale par la zéolite 4A. En ce qui nous concerne, la température des eaux blanches de procédés que l'on retrouve dans une usine de pâtes et papiers sont habituellement très chaude, au dessus de 25 °C et par conséquent on ne peut s'attendre à ce que la performance de la zéolite soit légèrement améliorée dans de telles conditions.

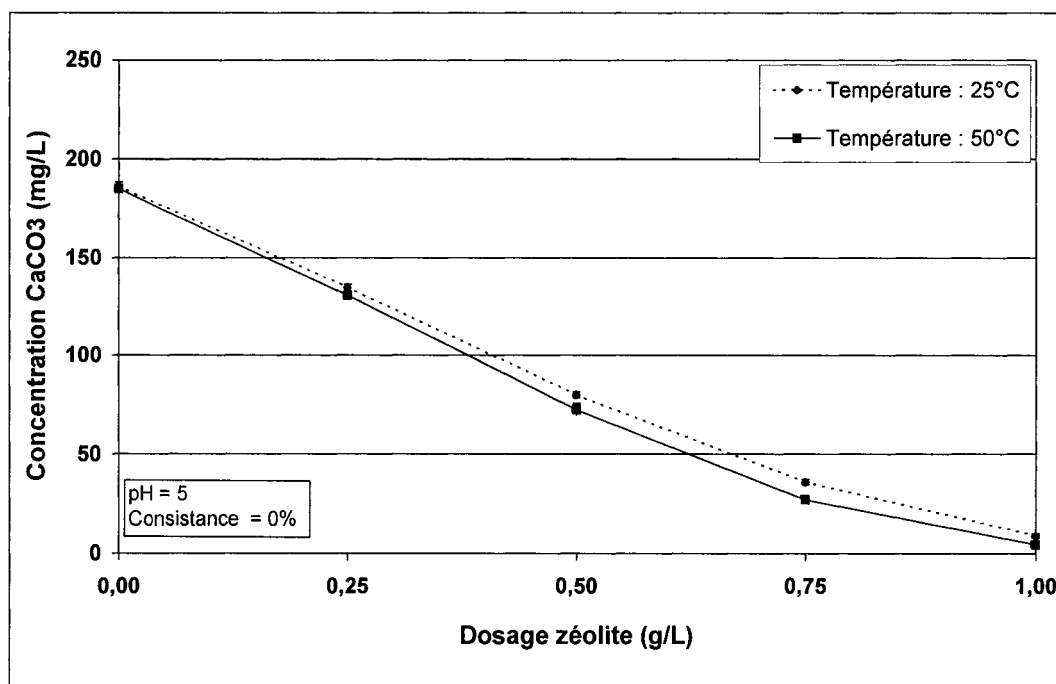


Figure 3.7 Effet de la température sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

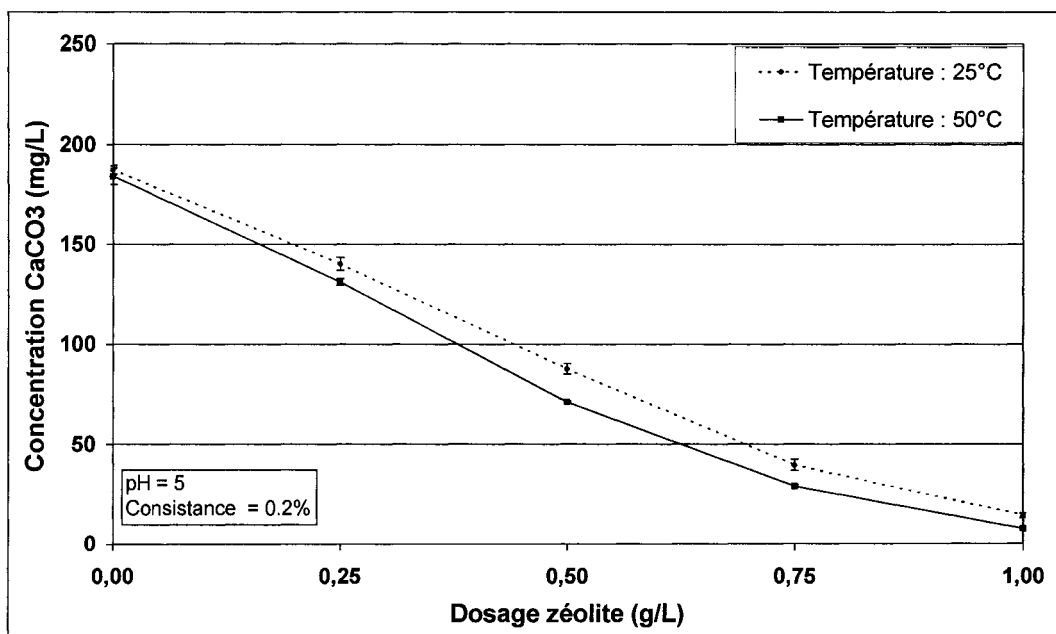


Figure 3.8 Effet de la température sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche

3.1.5 Effet du pH

Les figures 3.9 et 3.10 montrent l'impact du pH sur la capacité de séquestration de la zéolite. Afin de déterminer l'influence de ce paramètre, nous avons varié le pH de 4 (très acide) à 7 (neutre). Il faut noter aussi que le pH influence directement la solubilité du carbonate de calcium. Ainsi pour un milieu acide, le carbonate de calcium en suspension est entièrement solubilisé, comparativement à un milieu neutre à basique où le carbonate de calcium demeure en plus grande quantité sous forme solide. C'est pourquoi pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé une plus grande quantité initiale de carbonate de calcium. Nous avons introduit une quantité initiale en carbonate de calcium équivalente à 1000 mg/L pour les 4 différents pH étudiés.

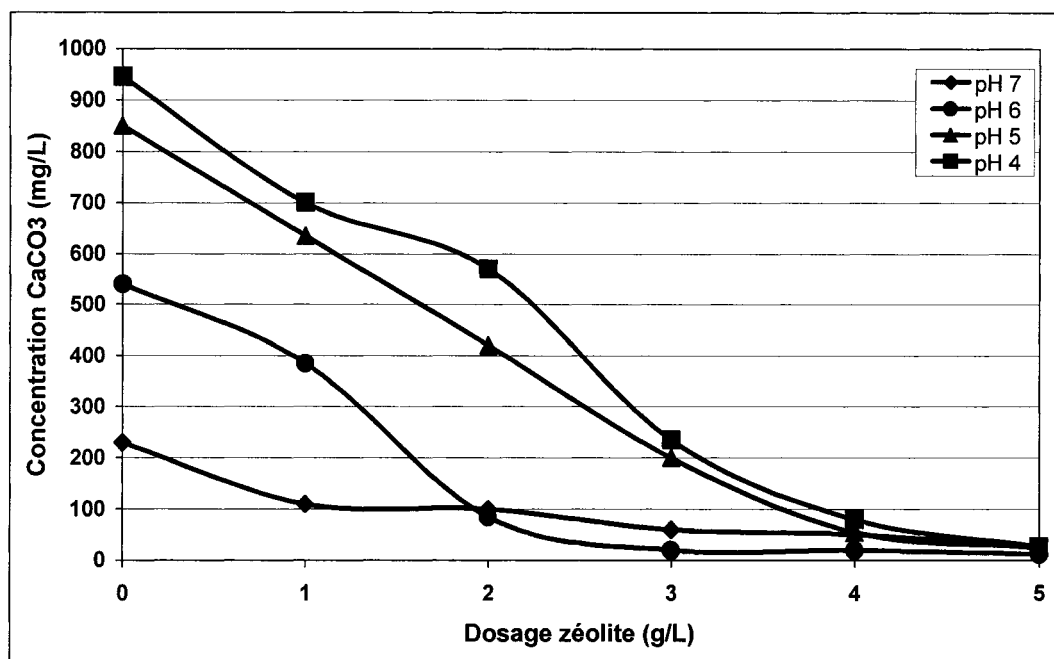


Figure 3.9 Effet du pH sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

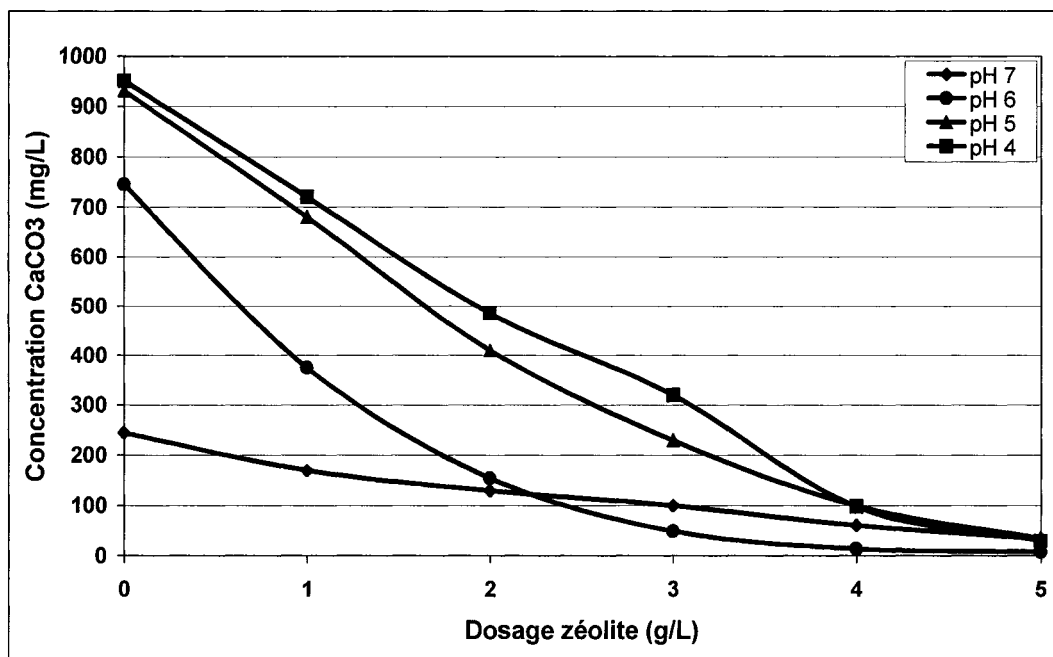


Figure 3.10 Effet du pH sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche

On constate dans un premier temps, que la zéolite séquestre les ions calcium du système pour tous les pH étudiés. Dans un deuxième temps, on remarque que la concentration en carbonate de calcium est plus basse à des pH plus élevés même lorsqu'il n'y a pas de zéolite dans le système. Ce phénomène est attribuable à l'effet de dissolution du pigment à des pH acides. Ainsi plus le pH augmente, plus la dissociation du carbonate de calcium est réduite. C'est pourquoi, même si la concentration initiale désirée était d'environ 1000 mg/L pour chaque pH étudié, on retrouve une concentration initiale d'environ 250 mg/L pour les essais à pH 7.

Ainsi, plus le pH devient acide (de 7 à 4), plus la concentration en ions de calcium libres est élevée et plus nous obtenons d'ions à séquestrer. Bien que l'efficacité de la zéolite semble être inférieure à un pH plus neutre, on obtiendra des dosages inférieurs en zéolite afin de réduire la concentration d'ion de calcium libre au-dessous de 100 mg/L, valeur qui est considérée très acceptable dans les systèmes d'eau blanche d'une machine à papier.

3.1.6 Effet du temps de contact

À la suite des expériences précédentes concernant l'effet que pouvait avoir le pH sur la capacité de séquestration de la zéolite 4A, nous voulions savoir si le complexe calcium-zéolite formé lors de la capture des ions calcium, pouvait être affecté par le pH acide du milieu. C'est pourquoi nous avons procédé à l'étude du temps de contact dans un milieu acide. L'expérience suivante nous permettrait d'analyser si, sous des conditions acides (pH 3 ou 4), la structure du complexe calcium-zéolite serait affectée ou partiellement détruite [43], ce qui résulterait en un relâchement des ions calcium dans le système d'eau blanche.

D'autre part, nous voulions connaître si la zéolite pouvait séquestrer les ions calcium tout en demeurant stable sous ces conditions. Ainsi, la zéolite pourrait remplacer le carbonate de calcium dissous et être utilisé comme charge minérale pour augmenter les propriétés de la feuille, tout en maintenant une concentration en ion calcium libre acceptable dans le système d'eau blanche.

La figure 3.11 montre l'effet du temps de contact sur la stabilité du complexe zéolite-calcium. Le dosage en zéolite a été maintenu constant, soit à 0,5 g/L et l'expérience a eu lieu dans une eau blanche à une consistance de 0,19 %.

Les résultats nous indiquent qu'il y a une augmentation du pH de 5 à 7,6 et que la concentration en carbonate de calcium semble demeurer constante à environ 65 mg/L après les 60 minutes d'exposition.

L'augmentation du pH peut être attribuable à l'adsorption des ions hydroxyles (OH^-) sur les emplacements négatifs de la zéolite et dû aussi à une hydrolyse partielle de la structure de la zéolite [44].

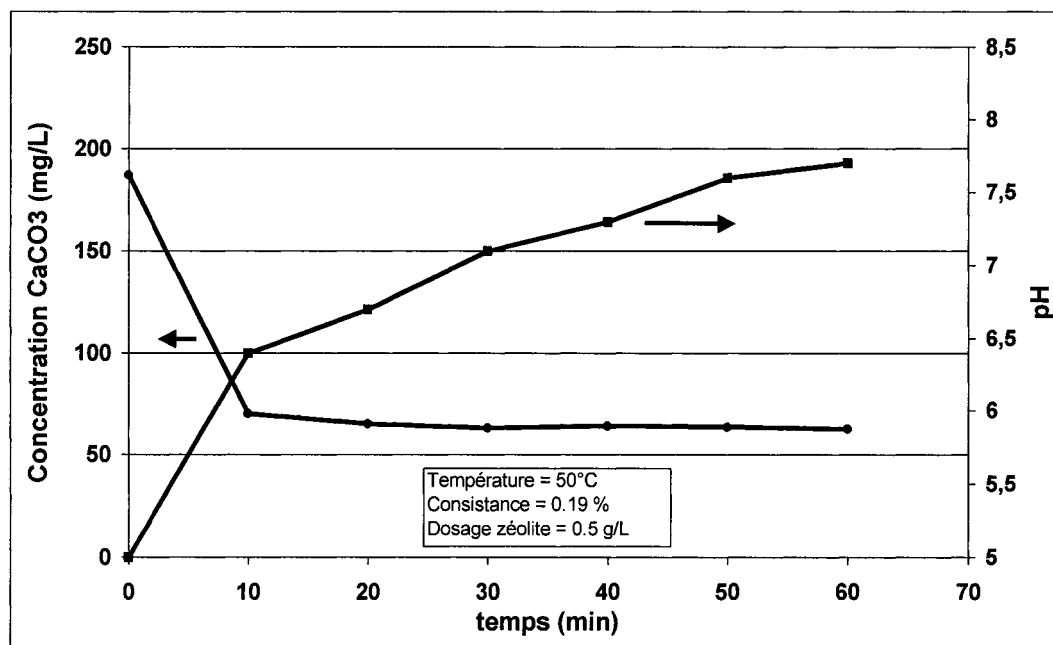


Figure 3.11 Effet du temps de contact sur la stabilité du complexe calcium-zéolite (Expérience réalisée sans contrôleur de pH)

Nous avons ensuite répété la même expérience, sauf que cette fois-ci nous avons utilisé un contrôleur de pH afin de maintenir le pH à 5 (voir la figure 3.12). On remarque que la concentration d'ions calcium a légèrement augmentée lors du temps d'exposition passant d'environ 95 mg/L à 105 mg/L. Ceci nous indique qu'une faible quantité d'ions calcium a été libérée dans l'eau blanche pendant les 60 minutes de l'expérience.

Bien que la quantité libérée soit très faible, ceci a prouvé que sous des conditions acides, la structure de la zéolite n'a pas été altérée significativement pendant le temps d'exposition (une heure). Par conséquent, s'il s'avérait que les filtres à disques permettant de réduire la consistance de l'eau blanche étaient pour une raison ou une autre défectueux et que nous retrouvions dans l'eau blanche utilisée à l'atelier du PTM des particules de calcium-zéolite, il n'en résulterait aucun risque d'augmenter la concentration d'ions calcium dans le système d'eau blanche.

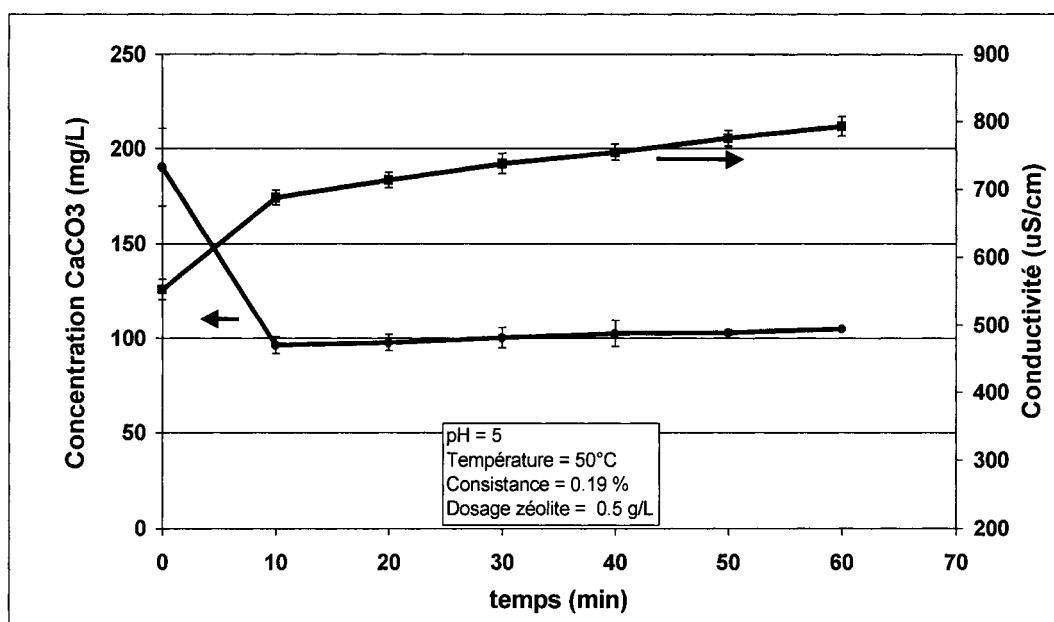


Figure 3.12 Effet du temps de contact sur la stabilité du complexe calcium-zéolite (Expérience réalisée avec un contrôleur de pH = 5)

3.1.7 Effet du temps de réaction

Pour ce paramètre, on voulait vérifier si le temps de réaction influencerait l'efficacité de séquestration de la zéolite 4A. Pour ce faire, nous avons étudié deux temps de réaction, soit 5 et 20 minutes.

Les figures 3.13 et 3.14 illustrent l'effet du temps de réaction sur la capacité de séquestration de la zéolite. Nous remarquons que le temps de réaction n'améliore pas la capacité de séquestration de la zéolite 4A tant pour un milieu contenant que l'eau déminéralisée et un milieu plus complexe, l'eau blanche.

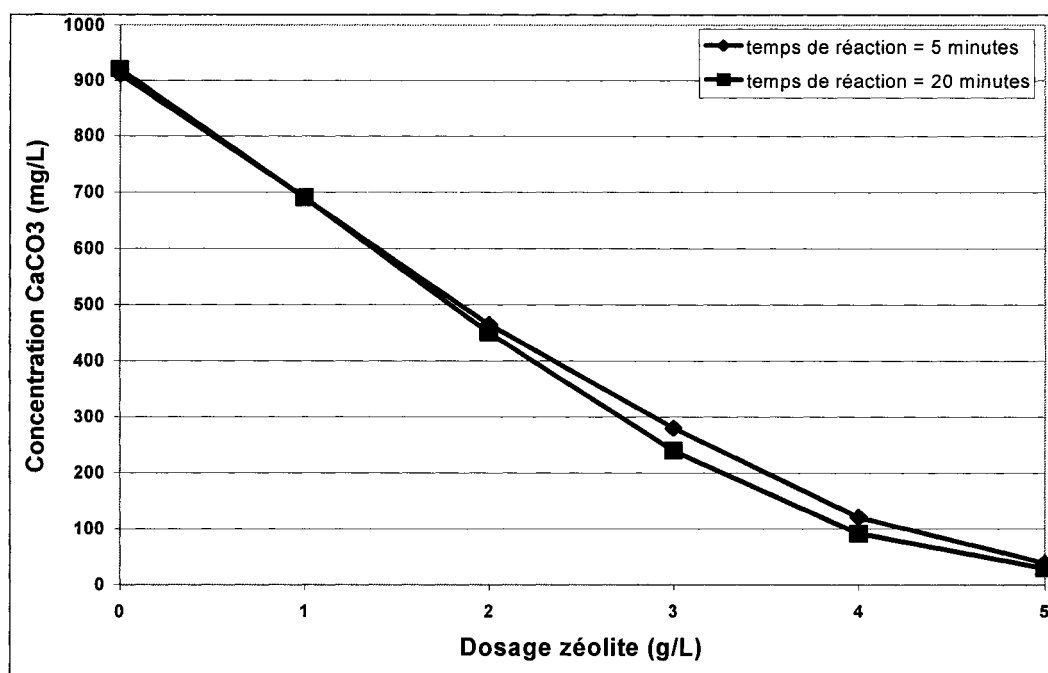


Figure 3.13 Effet du temps de réaction sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

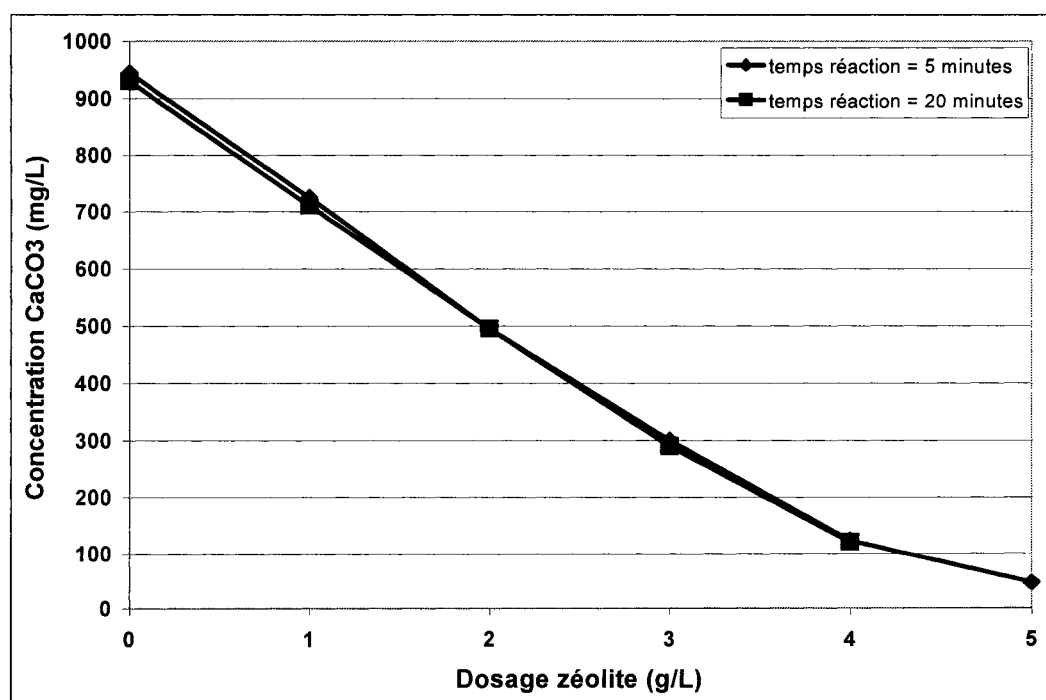


Figure 3.14 Effet du temps de réaction sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche

Cependant, pour que l'échange sodium-calcium puisse avoir lieu, la zéolite doit être en contact intime pendant un temps minimum avec la source d'ion calcium dans le système pour favoriser l'échange. Des études ont démontré que la cinétique de séquestration de la zéolite de type 4A est très rapide [45]. Puisque la séquestration est rapide, on note d'après les résultats, que la zéolite possède aussi une stabilité de séquestration liée à la cinétique de réaction, car pour les deux temps de réaction étudiés, on ne peut pas constater de différence significative. Il s'avère donc que cette zéolite est très spécifique à la capture des ions calcium. C'est pourquoi on dénote une cinétique de séquestration rapide et une grande stabilité en ce qui concerne le paramètre du temps de réaction.

3.1.8 Effet de la présence des matières dissoutes et colloïdales (MDC)

De nos jours, la tendance des usines de pâtes et papiers est de fermer leurs circuits d'eau pour différentes raisons économiques, ce qui occasionne différents problèmes. Une des conséquences concerne une augmentation significative de la concentration des matières dissoutes et colloïdales [46] dans les eaux de procédé des usines. Ce type de contaminants peut causer de graves problèmes sur la machine à papier, au niveau des raffineurs et partout ailleurs dans l'usine.

En présence d'ions calcium, la solubilité des matières dissoutes et colloïdales est affectée. On assiste alors à une précipitation de ces matières indésirables. Ces matières peuvent alors causer des dépôts collants à divers endroits sur la machine à papier. C'est pourquoi dans cette expérience nous voulions déterminer si la présence de telles matières pouvait nuire au mécanisme de séquestration de la zéolite 4A. Nous avons étudié l'effet de la présence de matières dissoutes provenant du bois seulement sur la capacité de séquestration de la zéolite. Les essais ont été effectués en variant la concentration des MDC, soit 0, 14, 28, 56 et 400 mg/L.

Les Figure 3.15 et Figure 3.16 présentent l'effet de la concentration des matières dissoutes et colloïdales sur l'efficacité de séquestration des ions calcium par la zéolite.

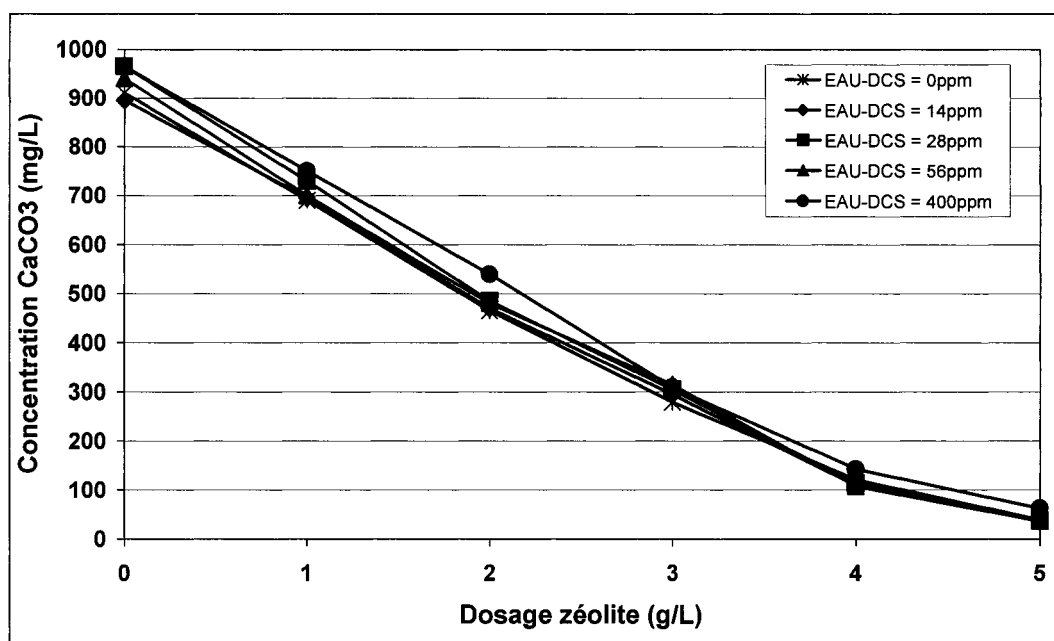


Figure 3.15 Effet des matières dissoutes et colloïdales sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau déminéralisée

Nous constatons que l'ajout de matières dissoutes et colloïdales en présence de carbonate de calcium, n'affecte pas de façon significative la capacité de séquestration de la zéolite 4A. De plus, dans le cas de l'eau déminéralisée, on constate que lorsqu'il n'y a aucune présence de zéolite 4A, la concentration initiale en ions calcium semble être plus faible lorsque la concentration en matières dissoutes et colloïdales est plus élevée. Ceci peut être expliqué par le fait que ces matières peuvent faire des liaisons avec les ions calcium.

Ceci expliquerait pourquoi il semble y avoir une plus faible concentration initiale en ions calcium. Cependant, nous remarquons que cet effet semble s'atténuer en présence de la zéolite dans les deux cas étudiés. Les interactions avec les ions calcium et la zéolite 4A sont beaucoup plus fortes puisque nous n'observons aucune amélioration ou défaillance de la performance de la zéolite en présence de différentes concentrations en matières dissoutes et colloïdales.

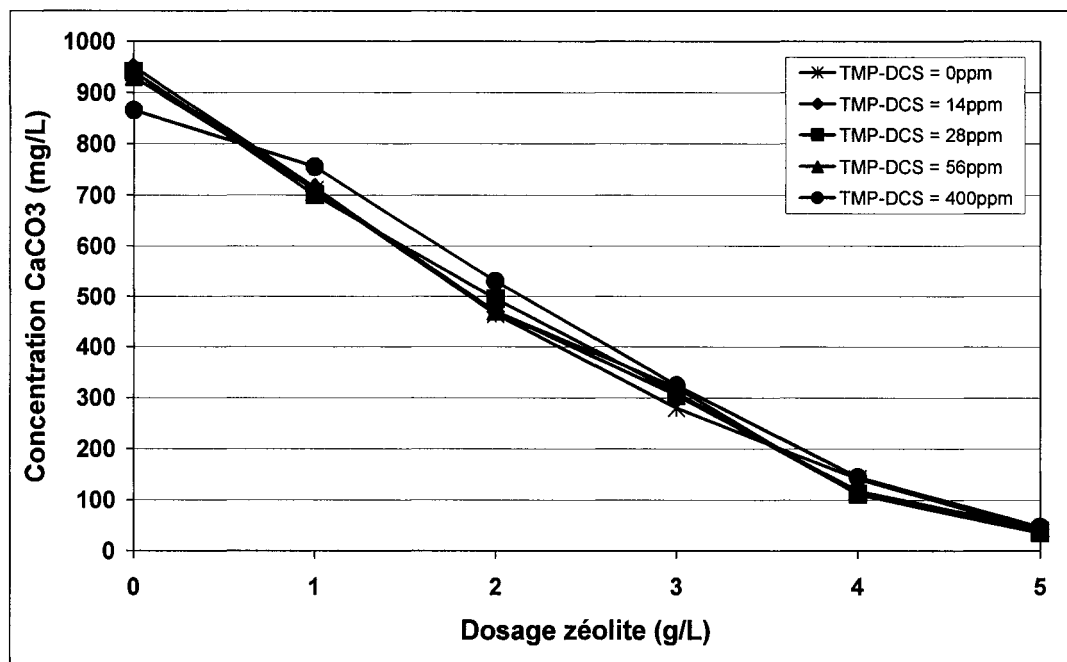


Figure 3.16 Effet des matières dissoutes et colloïdales sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans l'eau blanche

3.1.9 Effet de la consistance de la pâte

Cette expérience avait pour but de vérifier si la consistance de la suspension de pâte pouvait retarder ou empêcher la séquestration des ions calcium. Pour réaliser ces essais, nous avons utilisé de la pâte TMP-NB. La consistance des suspensions de pâte a été variée de 0 à 1 %. La Figure 3.17 montre l'impact de ce paramètre sur la séquestration des ions calcium.

D'après ces résultats, on pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de la consistance ait un effet sur la capacité d'échange ionique de la zéolite. Cependant, son effet ne semble pas avoir d'impact majeur sur la capacité de séquestration de la zéolite 4A. Par contre, ces consistances sont très faibles. On peut estimer qu'en deçà d'un pourcent, la suspension se comportera sensiblement à celle de l'eau. Ainsi pour un système d'eau blanche on retrouve approximativement ces consistances. Des consistances plus élevées sont la plupart du temps retrouvées dans d'autres types de papier ou encore dans des

réservoirs de mélanges. Cependant dans le système que nous proposons, la zéolite 4A ne sera qu'introduite dans un milieu ayant une consistance d'au plus 1 %. On peut donc affirmer que la zéolite 4A sera efficace pour réduire la concentration d'ions calcium dans le système d'eau blanche. Même si la consistance de la suspension fibreuse augmente, la zéolite aura déjà séquestré les ions calcium et les interactions qu'ils pourraient y avoir seront d'ordre secondaire.

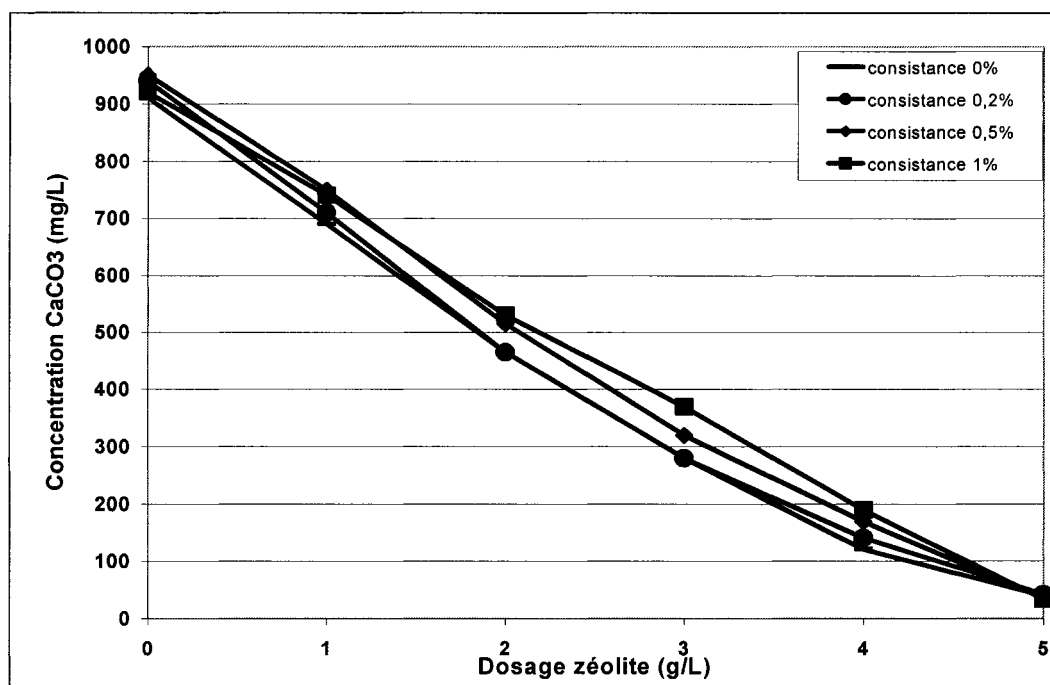


Figure 3.17 Effet de la consistance de la pâte sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A

3.1.10 Effet des différents types de pâtes.

Dans un premier temps, nous voulions déterminer si la présence d'une autre source de fibres pouvait avoir un impact sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A. Pour ce faire, nous avons préparé deux autres types d'eau blanche en utilisant des fibres provenant de la pâte thermomécanique blanchie (TMP-B) et de la pâte kraft blanchie (Kraft-B) que nous avons comparée avec celle employée précédemment, c'est-à-dire la pâte thermomécanique non blanchie (TMP-NB). Ensuite, nous voulions vérifier si un

mélange des trois pâtes employées pour produire le papier supercalandré pouvait affecter la capacité de séquestration de la zéolite. Dans ce dernier cas, nous avons préparé une suspension fibreuse à partir d'une recette typique de papier supercalandré, soit 67 % de pâte TMP-NB, 25 % de pâte TMP-B et de 8 % de pâte Kraft-B.

3.1.10.1 Pâte Kraft et pâte thermomécanique blanchie et non blanchie

La figure 3.18 montre l'effet du type de pâte sur la capacité de séquestration de la zéolite.

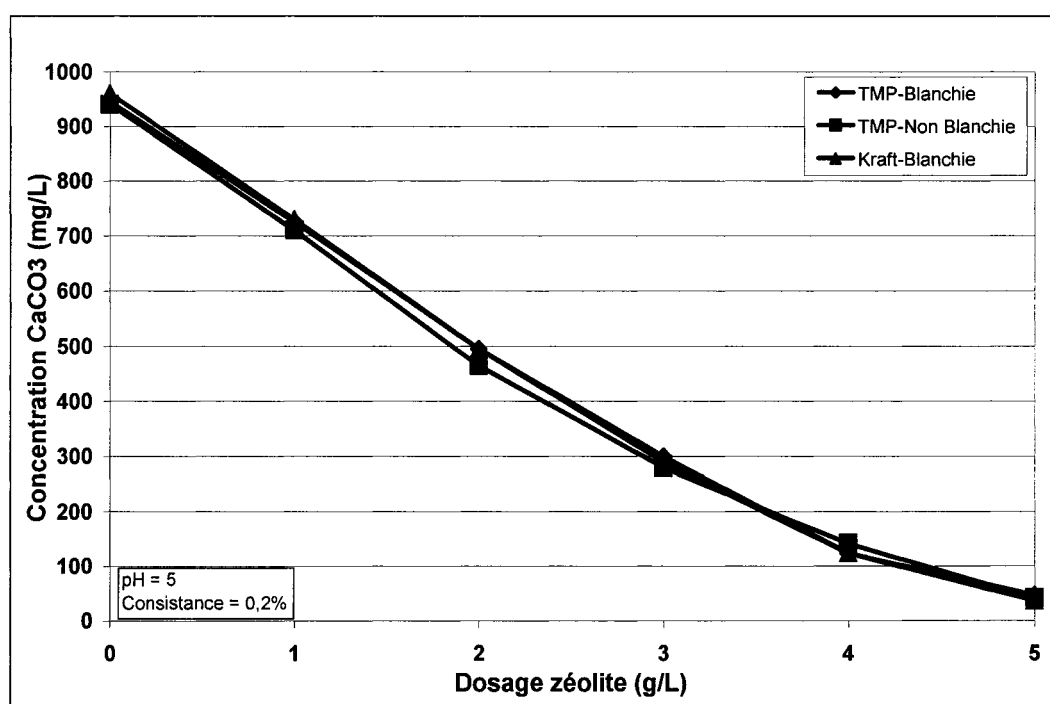


Figure 3.18 Effet des petites fibres provenant de différentes sources de pâtes sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A

Nous observons que le type de pâte n'influence en rien la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A dans le système d'eau blanche. Nous pouvons donc affirmer que l'utilisation de la pâte thermomécanique non blanchie dans la simulation d'une eau blanche reflète ce qui se passerait si nous utilisions une autre pâte puisque le choix d'un tel type de pâte n'influence pas la capacité de séquestration des ions calcium présent

dans le système. De plus, nous pouvons observer que le fait de modifier chimiquement la fibre de façon à ce qu'elle soit plus blanche n'influence pas la capture des ions calcium par la zéolite 4A.

3.1.10.2 Effet d'un mélange de pâte typique pour papier supercalandré

Dans cette expérience, nous pouvons regarder l'impact que pourrait avoir un mélange des pâtes précédemment utilisé sur la capacité d'échange de la zéolite 4A. Nous avons employé une recette de pâtes utilisées dans la fabrication du papier supercalandré. La figure 3.19 montre l'effet du mélange de pâtes sur la capacité de séquestration des ions calcium par la zéolite. On observe que ce mélange de pâte n'affecte pas la capacité d'échange ionique de la zéolite. Nous avons observé précédemment que les différents types de pâtes étudiées individuellement n'influençaient en rien la capacité de séquestration de la zéolite 4A. La combinaison des différents types de pâtes en présence du carbonate de calcium n'a pas d'impact significatif sur l'efficacité de la zéolite à réduire la concentration d'ions calcium libre dans la suspension.

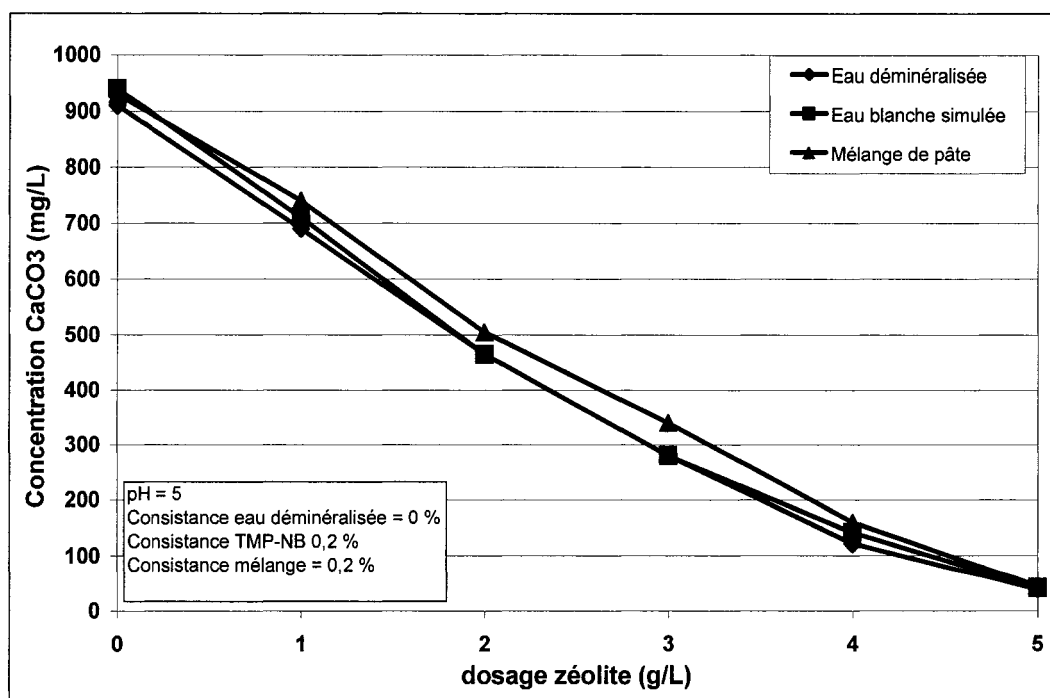


Figure 3.19 Effet d'un mélange pour papier supercalandré sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A

3.1.11 Effet du type d'eau blanche

Pour la réalisation des expériences précédentes, nous avons toujours employé une eau blanche simulée afin de simplifier le système à l'étude. Toutefois, pour cette série d'expériences, nous voulions évaluer l'effet qu'aurait la zéolite 4A dans un système plus complexe. C'est pourquoi nous avons utilisé une eau blanche provenant d'une machine à papier. Trois types d'eau blanche ont été utilisés dans ce volet, soit l'eau blanche clarifiée, l'eau blanche pauvre et l'eau blanche riche (Figure 3.20). Ces trois types d'eau blanche ont été prélevés au filtre à disque d'une machine à papier d'une usine de Trois-Rivières. Les caractéristiques de ces eaux blanches ont été présentées dans le chapitre précédent.

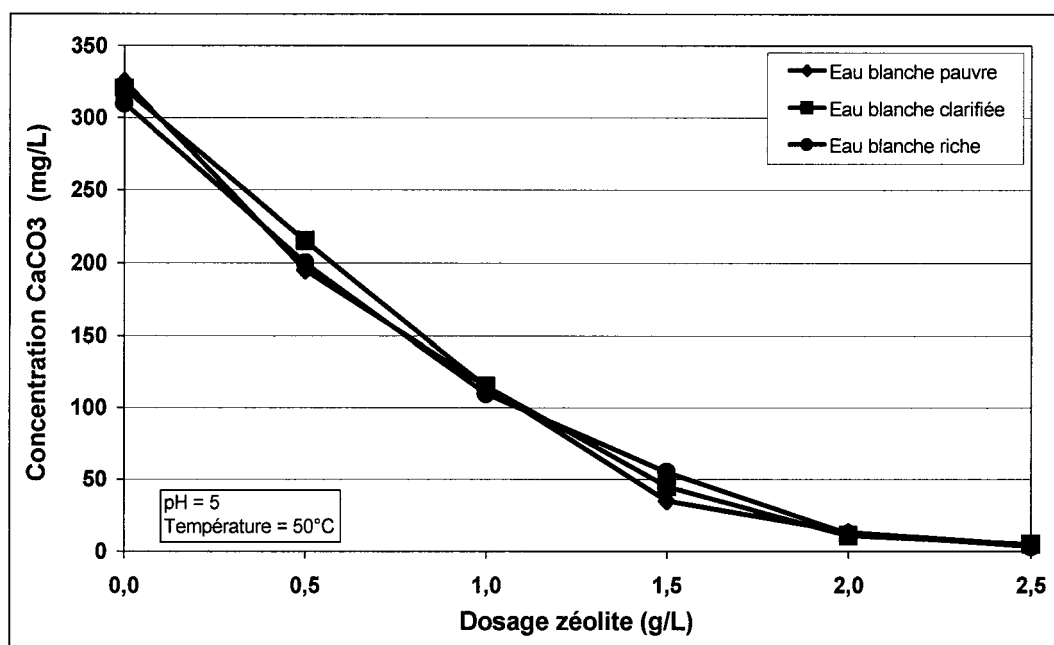


Figure 3.20 Effet d'une eau blanche d'une machine à papier sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A

D'après les résultats obtenus, la capacité de séquestration de la zéolite 4A n'est pas affectée par les différentes eaux blanches à l'étude. Il s'avère donc que la zéolite 4A n'est pas influencée par le contenu d'une eau blanche tel que la présence en fines et les autres matières comme les matières dissoutes et colloïdales. On peut aussi affirmer que

notre proposition d'utiliser de la zéolite comme agent séquestrant dans l'eau blanche d'une machine à papier pourra être utilisé afin de réduire la concentration d'ions calcium libre provenant de la dissolution du pigment de carbonate de calcium sous des conditions légèrement acide. Il est aussi possible de constater que l'efficacité de la zéolite n'est nullement diminuée lorsqu'elle est introduite dans une eau blanche provenant d'une machine à papier.

3.1.12 Effet d'une pâte provenant de la caisse d'arrivée

Afin de pousser notre expérimentation à un niveau un peu plus élevé, nous avons décidé de complexifier davantage notre système. Nous avons effectué des expériences à partir d'une suspension de pâte provenant de la caisse d'arrivée d'une machine à papier. Pour ce faire, nous avons prélevé une quantité d'une suspension fibreuse provenant de la caisse d'arrivée d'une machine à papier d'une usine à Trois-Rivières à laquelle nous avons ajouté du GCC et notre zéolite 4A (Figure 3.21).

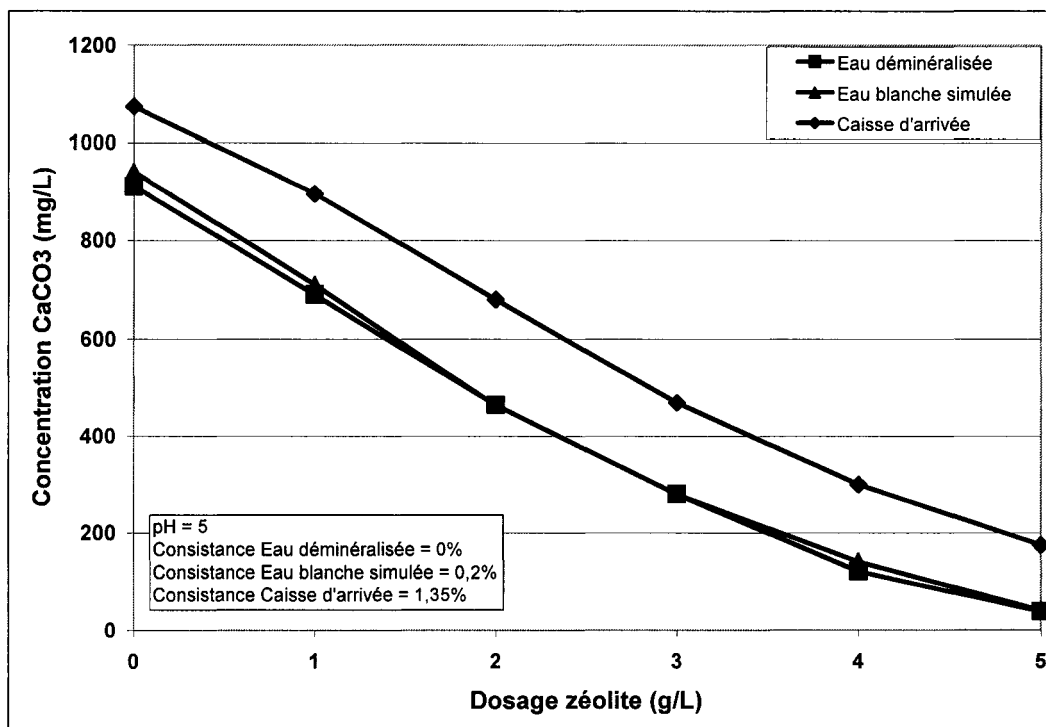


Figure 3.21 Effet de la suspension fibreuse provenant de la caisse d'arrivée sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 4A

On peut remarquer que la concentration en ions calcium semble plus élevée comparativement à l'eau déminéralisée et l'eau blanche simulée. On pourrait croire que la performance de la zéolite 4A est de beaucoup diminuée lorsqu'il s'agit d'une telle suspension fibreuse.

Cependant, il est possible d'expliquer ce phénomène qui semble être à la hausse. Si l'on se réfère à la concentration initiale en ions calcium libres dans la suspension, on note que l'on obtient 160 mg/L (voir méthodologie) en carbonate de calcium dans la suspension de la caisse d'arrivée. Si l'on soustrait cette concentration pour chaque dosage de zéolite 4A, on remarque maintenant que la comparaison a maintenant plus de sens. Ceci est dû au fait que lorsqu'on a réalisé cette expérience, nous avons ajouté la même concentration en carbonate de calcium pour les trois différents types de suspension sans tenir compte de la présence initiale en ions calcium dans la suspension de la caisse d'arrivée. En sachant maintenant d'où provient cette différence et que cet écart est constant pour chaque dosage en zéolite, on peut conclure qu'il n'y a pas de changement significatif de la performance de la zéolite 4A dans un milieu complexe qu'est le mélange de la caisse d'arrivée.

3.2 Effet de la recirculation de l'eau blanche

Dans cette série d'expériences, nous voulions comprendre comment pourrait se comporter le carbonate de calcium lorsqu'il y aurait recirculation de l'eau blanche d'une machine à papier. Nous avons proposé d'étudier ce qui se passe dans la boucle primaire de recirculation de l'eau blanche autour de la machine à papier. Nous avons aussi voulu déterminer comment se comporterait le carbonate de calcium en présence de différents types d'acides qui pourraient être utilisés pour maintenir le pH dans cette boucle de recirculation et aussi l'impact qu'aurait la zéolite sur la séquestration des ions calcium dans un tel milieu.

De cette série d'expériences, nous avons procédé à certains tests afin de mesurer l'indice de blancheur ISO et l'indice d'opacité ISO des papiers produits lors de la recirculation

de l'eau blanche pour connaître le gain qu'il était possible d'obtenir lors de l'ajout du carbonate de calcium et de la zéolite 4A dans le système.

3.2.1 Influence de la recirculation sur la dissolution du carbonate de calcium

Tout d'abord, avant de commencer ces expériences, il était nécessaire de déterminer comment le carbonate de calcium se comporterait lors de la recirculation de l'eau blanche pour produire 20 feuilles. Pour ce faire, nous avons ajouté initialement environ 1000 mg/L en carbonate de calcium et nous n'avons pas ajouté de zéolite. La figure 3.22 montre la variation de la concentration en ion calcium en fonction du nombre de feuilles fabriquées (recirculation).

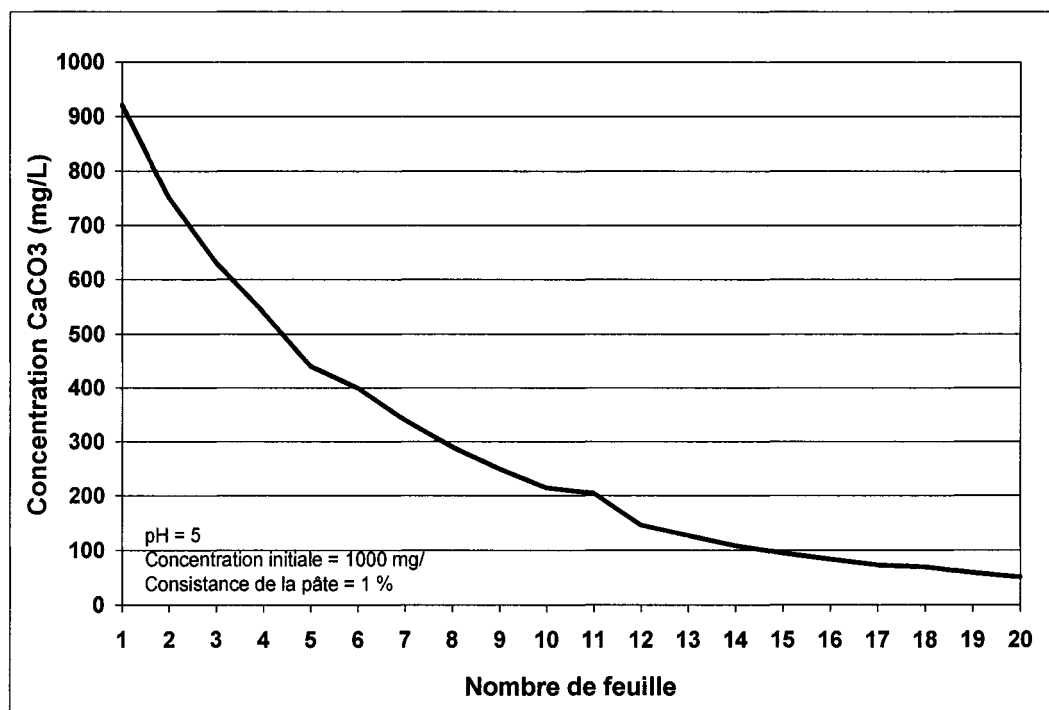


Figure 3.22 Effet de la recirculation sur une charge initiale de 1000 mg/L en carbonate de calcium

Nos résultats montrent que la concentration de carbonate de calcium diminue lorsque le nombre de feuilles produites augmente. De plus, après 20 recirculations, on atteint une

valeur inférieure à 100 mg/L en carbonate de calcium. Le carbonate de calcium demeure emprisonné dans la feuille de papier, ce qui fait en sorte qu'il y en ait de moins en moins de disponibles à la fabrication de la feuille suivante. Ainsi, puisqu'il y en a moins, on en retrouve qu'une faible quantité résiduelle. Cependant, dans l'approche que nous proposons, il y aura un ajout en carbonate de calcium pour chacune des feuilles produites de façon à conserver les propriétés physiques et optiques de la feuille constantes tout au long du processus de fabrication.

3.2.2 Influence du type d'acide sur la recirculation de l'eau blanche

Pour ce volet, nous avons ajouté une quantité égale en carbonate de calcium à chaque recirculation. Nous avons aussi maintenu le pH de la suspension à l'aide d'un contrôleur de pH avec trois différents acides. Les trois acides utilisés ont été deux acides forts, soit l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique et un acide faible, l'acide phosphorique.

La figure 3.23 montre le comportement des trois acides lorsque le pH de la suspension est maintenu à un pH acide (pH 5), condition acide de fabrication que l'on retrouve habituellement sur une machine à papier en Amérique du Nord.

On retrouve une plus grande quantité d'ions calcium libre dans la suspension fibreuse en ce qui concerne les deux types d'acides forts utilisés. La concentration semble plafonner autour de 750 mg/L pour ces deux types d'acides. Toutefois, pour ce qui est de l'acide faible, on retrouve une concentration bien moindre en ions calcium, environ 100 mg/L en carbonate de calcium, pour une même quantité de carbonate de calcium ajouter dans le récipient de mélange pour chaque recirculation. Il semble donc évident que l'acide faible est moins agressif sur la dissolution du carbonate de calcium sous de telles conditions.

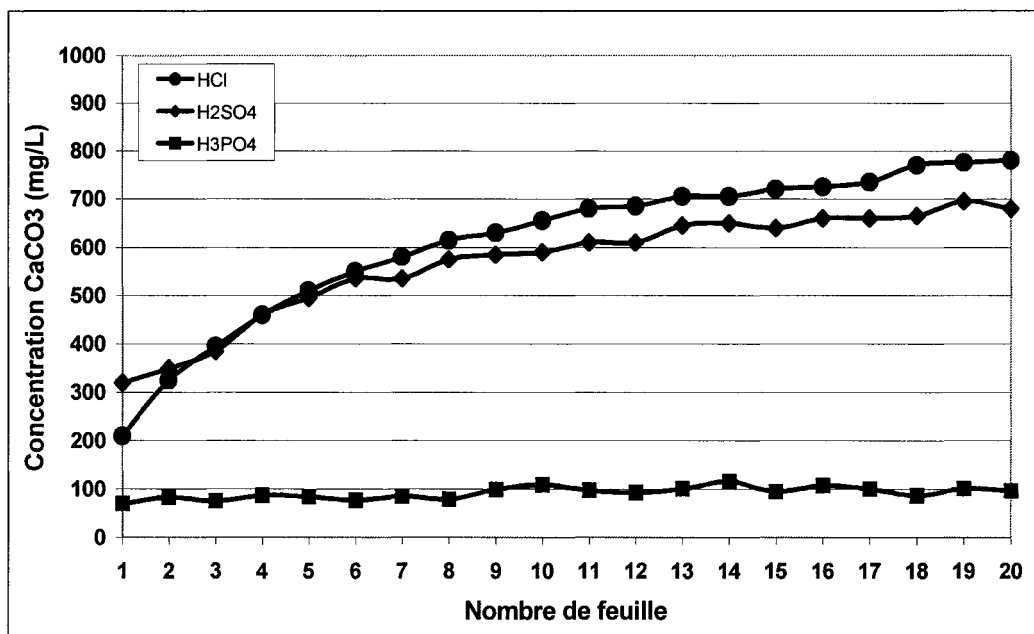


Figure 3.23 Influence du type d'acide lorsqu'il y a 200 mg/L en carbonate de calcium sous un pH 5

Des essais similaires ont été effectués avec une concentration initiale de carbonate de calcium de 1000 mg/L au lieu de 200 mg/L. La figure 3.24 illustre les résultats obtenus.

On observe le même phénomène de dissolution que lorsqu'on a une concentration initiale plus faible en carbonate de calcium. On peut donc affirmer que peu importe la concentration initiale en carbonate de calcium, l'ajout des deux acides forts dans la suspension est plus agressif sur la dissolution du carbonate de calcium comparativement à l'effet tampon obtenu par l'acide phosphorique.

Ce phénomène d'effet tampon par l'acide phosphorique peut être expliqué par le fait que les ions phosphates viennent bloquer les sites du carbonate de calcium sensible au pH causant un effet tampon empêchant la dissolution du pigment [27]. Ceci veut donc dire que si l'on utilisait de l'acide phosphorique pour maintenir un pH acide, par exemple d'environ 5, la majeure partie du carbonate de calcium demeurerait sous forme solide et pourrait ainsi demeurer dans la feuille de papier. Il en résulterait une concentration moindre en ions calcium libres dans la boucle de recirculation de l'eau blanche.

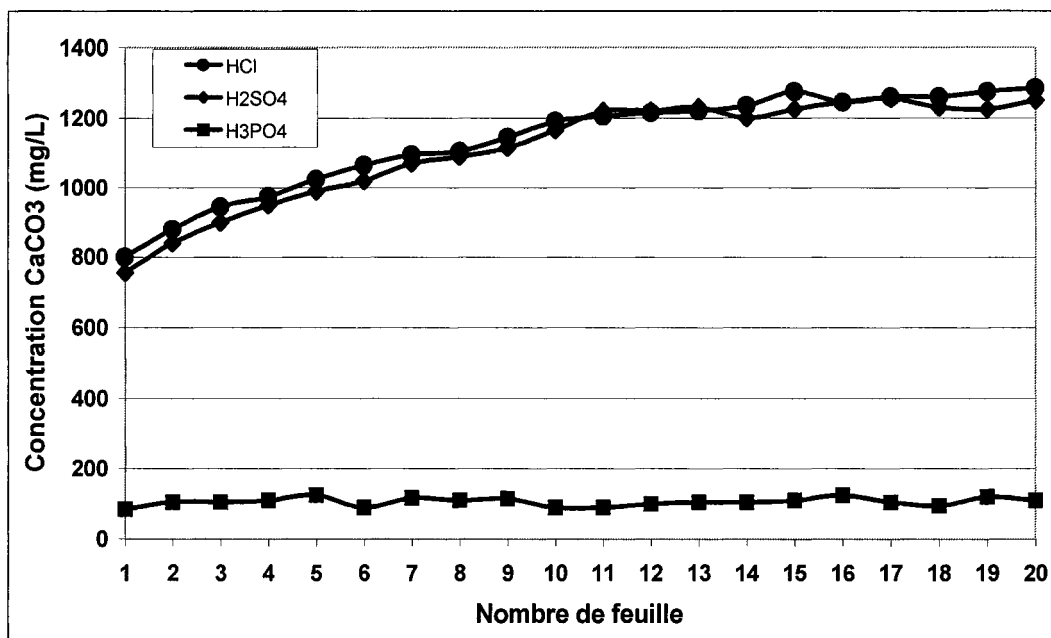


Figure 3.24 Influence du type d'acide lorsqu'il y a 1000 mg/L en carbonate de calcium sous un pH de 5

3.2.3 Impact du dosage de la zéolite 4A sur la concentration d'ion calcium libre durant la recirculation des eaux blanches.

À la suite des résultats préliminaires obtenus, nous voulions vérifier quel serait l'impact sur la recirculation lorsque l'on aurait des conditions neutres lors de la fabrication des feuilles témoin et aussi sur les propriétés optiques de la feuille produite. C'est pourquoi nous avons procédé de la même façon que précédemment, mais cette fois-ci dans des conditions neutres, c.-à-d. à un pH d'environ 7. Nous avons ajouté différentes concentrations en zéolite, soit 0, 0,22 et 0,5 g/L dans les trois expériences suivantes (figures 3.25, 3.26 et 3.27).

Dans un premier temps, nous observons ce qui se passe lorsqu'il n'y a pas de zéolite lors de la recirculation. On remarque à la figure 3.25 qu'en ce qui concerne les deux acides forts, on a une augmentation de la concentration en ions calcium dans l'eau blanche. Celle-ci atteint un plateau à 400 mg/L en carbonate de calcium. Si on analyse la courbe de la réaction du carbonate de calcium en présence de l'acide phosphorique, on note que

la concentration demeure relativement stable à près de 100 mg/L. Cet acide vient encore jouer un rôle tampon qui limite la dissolution de ce pigment. Dans les eaux blanches de procédé, on retrouve généralement une concentration en carbonate de calcium se situant entre 150 et 200 mg/L. On peut donc conclure sans aucun doute que le fait d'avoir un milieu plus neutre combiné avec l'effet tampon de l'acide phosphorique permet de réduire la concentration d'ion calcium libre dans le système d'eau blanche. Ce phénomène est attribuable d'une part au pH neutre qui diminue la dissolution du carbonate de calcium dans la suspension fibreuse et d'autre part par l'utilisation de l'acide phosphorique qui est moins agressif sur la dissolution du pigment, ce qui aide à maintenir une faible concentration en carbonate de calcium dans le système.

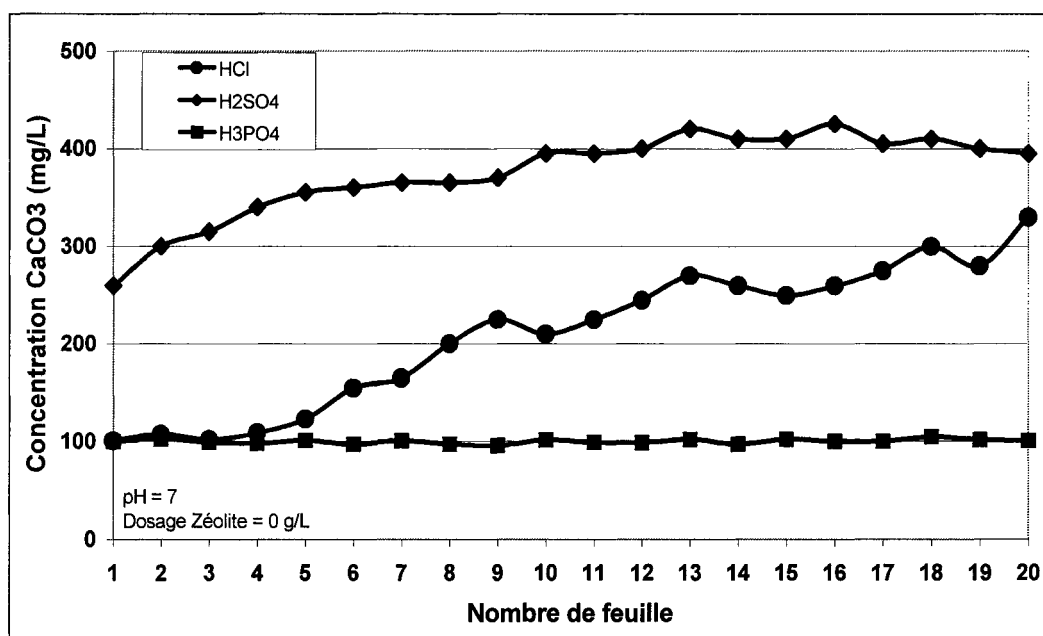


Figure 3.25 Impact de la recirculation sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 0 g/L

Les figures 3.26 et 3.27 montrent l'effet de l'addition de zéolites durant la recirculation de l'eau blanche. Dans un premier temps, lorsqu'on ajoute 0,22 g/L en zéolite, on obtient une diminution de la concentration en carbonate de calcium pour atteindre en moyenne 300 mg/L pour les deux acides forts et une concentration d'environ 75 mg/L en

carbonate de calcium pour l'acide faible. On obtient un meilleur gain pour l'acide faible qui est dû à la présence de la zéolite 4A dans le mélange.

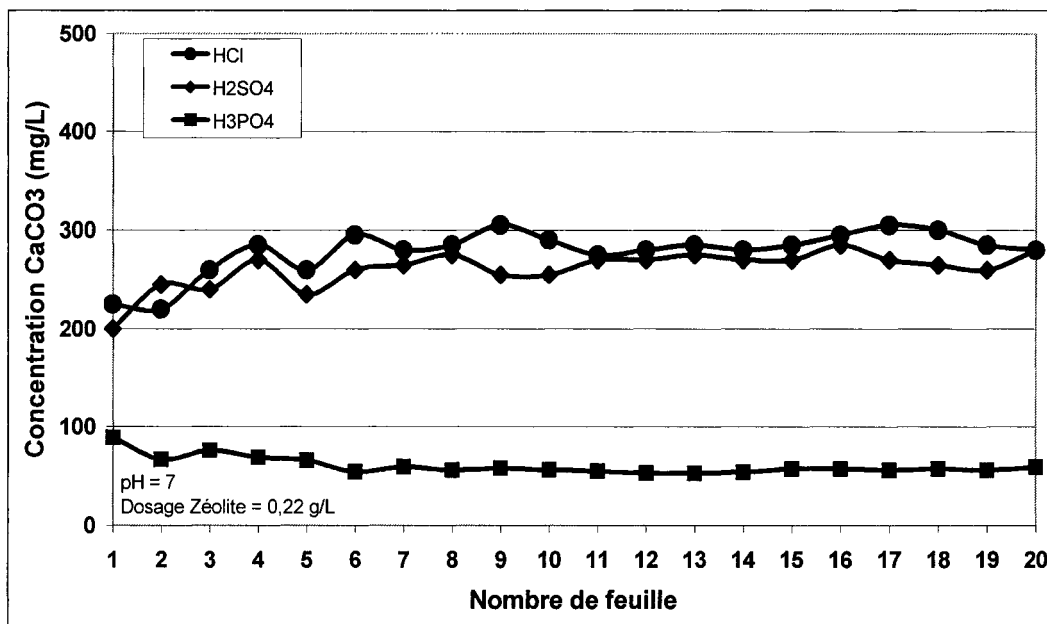


Figure 3.26 Impact de la recirculation sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 0,22 g/L

Si dans un second temps on double le dosage en zéolite en ajoutant cette fois-ci 0,5 g/L, on constate qu'encore une fois la concentration en ions calcium libres diminue. Pour les deux acides forts, on obtient un plateau autour de 200 mg/L et pour l'acide faible à une valeur avoisinant les 50 mg/L.

La diminution d'ions calcium libre est directement reliée à la présence de la zéolite qui vient interagir en séquestrant les ions calcium dans l'eau blanche. Il est donc possible d'affirmer que la combinaison acide phosphorique et zéolite 4A contribue à maintenir une concentration relativement faible d'ions calcium libres dans le système d'eau blanche.

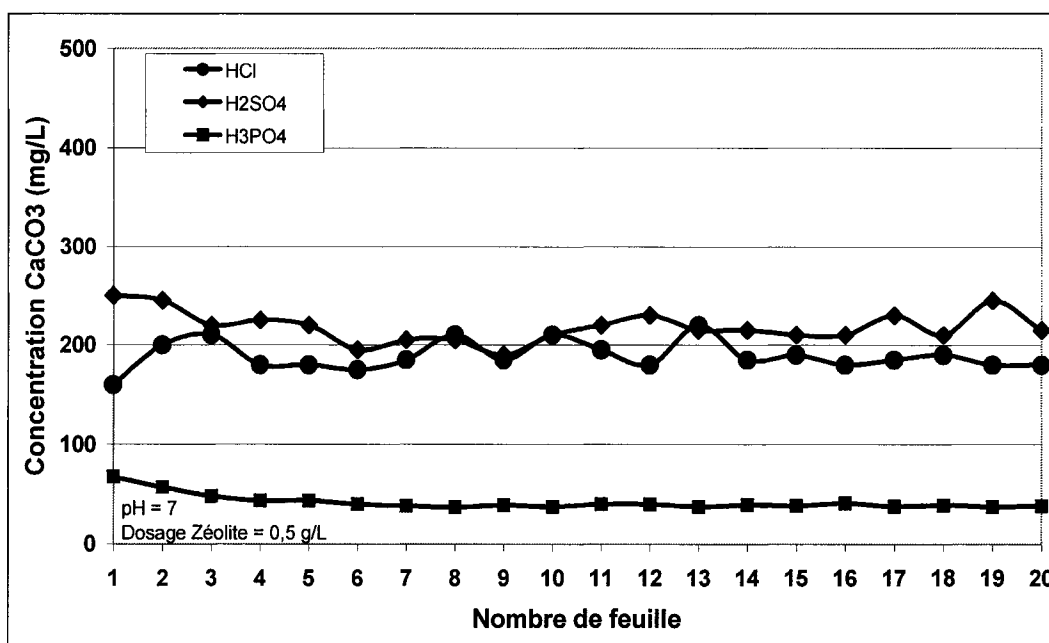


Figure 3.27 Impact de la recirculation sur la capacité d'échange ionique de la zéolite 0,5 g/L

3.2.4 Impact sur les propriétés optiques

Cette section a pour objectif d'évaluer l'impact que peuvent avoir les différents types d'acide utilisé en présence de zéolite sur les propriétés optiques, en particulier l'indice de blancheur et d'opacité, des différentes feuilles produites lors de la recirculation de l'eau blanche des expériences précédentes. C'est-à-dire le comportement des acides à un pH de 5 avec un ajout de 200 et 1000 mg/L en carbonate de calcium et à un pH de 7 avec ajout de 1000 mg/L en carbonate de calcium et un ajout de zéolite pour cette condition de 0, 0,22 et 0,5 g/L.

3.2.4.1 La blancheur

La figure 3.28 montre la variation de la blancheur des feuilles produites en fonction du pH et du type d'acide utilisé. On remarque que pour les trois types d'acides utilisés pour maintenir le pH de la suspension, on a une augmentation de la blancheur. Ainsi plus on se rapproche des conditions neutres de fabrication, plus la blancheur est élevée, et ce,

dans les trois cas. On note par contre que pour une condition équivalente de fabrication, on obtient un meilleur gain de blancheur avec l'utilisation de l'acide phosphorique. Ce phénomène est attribuable au pH de la suspension qui affecte la dissolution du carbonate de calcium. L'utilisation de l'acide phosphorique permet de contrer l'effet de la dissolution du carbonate de calcium, ce pourquoi on retrouve un meilleur indice de blancheur pour cet acide. Ainsi à un pH neutre, le carbonate de calcium demeure beaucoup plus sous forme solide que sous forme ionique. L'indice de blancheur est donc plus élevé parce que cette charge minérale possède initialement une blancheur élevée. En demeurant sous forme solide, le carbonate de calcium demeure emprisonné entre les fibres du bois et on le retrouve en plus grande concentration dans la feuille de papier.

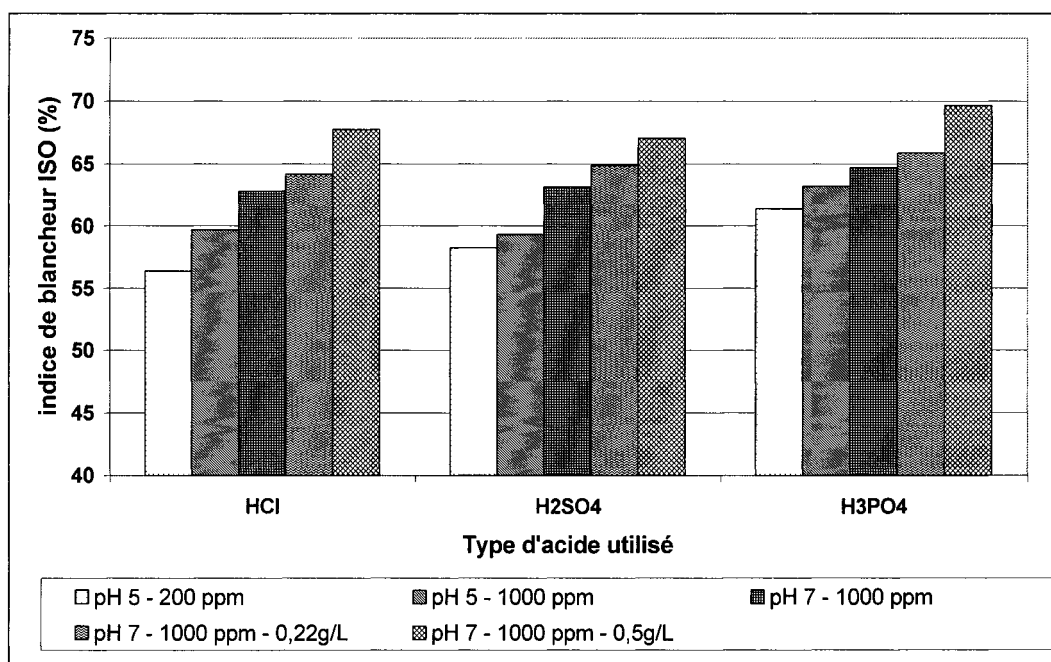


Figure 3.28 Fluctuation de la blancheur ISO lors de la recirculation pour trois types d'acides

De plus, avec l'augmentation du dosage en zéolite, la blancheur est plus élevée. La zéolite 4A est utilisée principalement pour séquestrer les ions calcium contenus dans l'eau blanche mais peut aussi être utilisée comme pigment dans le papier à cause de sa blancheur similaire à celle du carbonate de calcium. La zéolite a donc ici un double effet,

soit celui de séquestrer les ions calcium libres de l'eau blanche et d'agir comme pigment contribuant à obtenir une blancheur supérieure. La zéolite 4A peut venir remplacer le carbonate de calcium dissous dans le système de recirculation de l'eau blanche. Du fait que la zéolite 4A possède une blancheur ISO élevée, il sera possible tout en réduisant la concentration d'ions calcium d'être utilisé comme pigment dans la feuille de papier pour en augmenter sa blancheur.

3.2.4.2 L'opacité

La figure 3.29 présente l'effet du type d'acide et du pH sur l'opacité des feuilles fabriquées durant la recirculation de l'eau blanche.

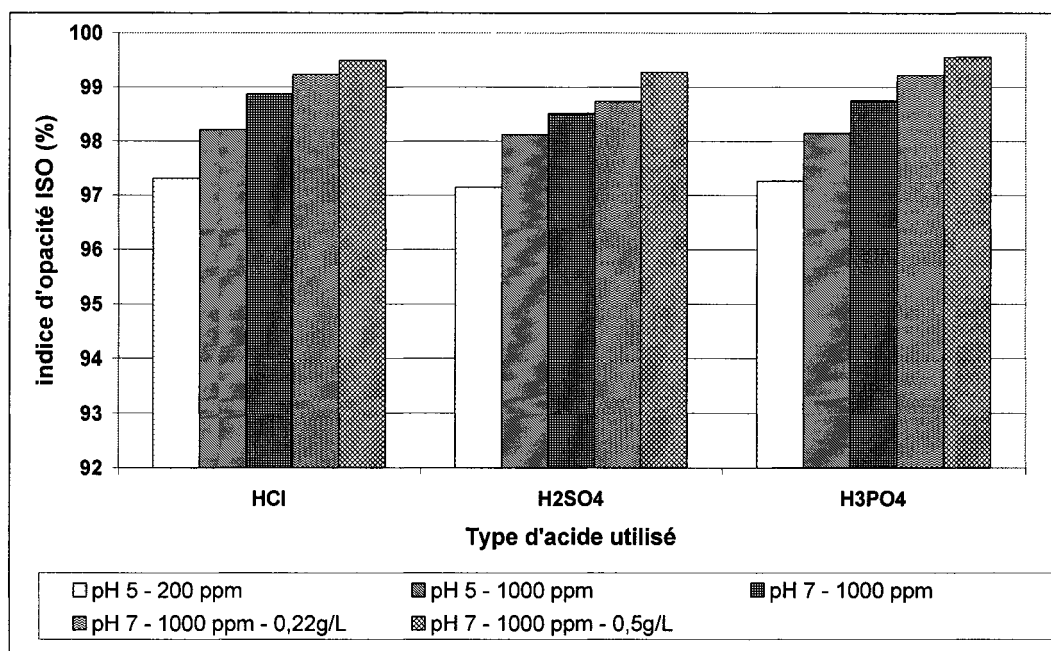


Figure 3.29 Fluctuation de l'indice d'opacité ISO lors de la recirculation pour trois types d'acides

On note aussi dans ce cas que pour l'utilisation des trois types d'acides, on obtient une augmentation de l'opacité lorsqu'on passe d'un milieu acide à neutre et de neutre sans zéolite à neutre avec présence de zéolite. Ainsi pour des conditions acides de fabrication avec recirculation, le carbonate de calcium demeure sous forme ionique, ce pourquoi on

obtient un indice d'opacité plus faible. Par contre lorsque le carbonate de calcium demeure solide, on note que l'opacité est plus élevée. Cette caractéristique est importante pour les imprimeurs car un papier plus opaque aura une meilleure imprimabilité et une meilleure résolution de l'image.

De plus, si on ajoute de la zéolite 4A lorsqu'on a des conditions neutres, on augmente davantage l'indice d'opacité. C'est le même phénomène qui se produit avec la blancheur. La zéolite 4A sert de pigment dans le papier en remplaçant le carbonate de calcium qui a été perdu par dissolution dans les différents circuits d'eau. C'est pourquoi on observe une augmentation de l'indice d'opacité avec la présence de zéolite. En jouant une double fonction, la zéolite 4A permet d'une part de réduire considérablement la concentration d'ions calcium dans le système d'eau blanche et une fois qu'elle a procédé à l'échange ionique avec les ions calcium, elle est retenue dans le papier avec les ions calcium dans sa structure.

Chapitre 4 - Conclusions

À la suite de notre étude sur la capacité de séquestration de la zéolite 4A, nous avons constaté que l'emploi de la zéolite dans la fabrication des papiers à valeur ajoutée possède le potentiel de réduire la concentration des ions calcium contenu dans un système d'eau blanche. En effet, la performance de la zéolite 4A ne semble pas être affectée par les différents paramètres étudiés.

L'impact de l'augmentation de la conductivité dans l'eau blanche semble diminuer la capacité de séquestration de la zéolite en raison du développement à l'extérieur de la cage de la zéolite d'une pression osmotique plus élevée qui empêche ou retarde l'échange entre les ions sodium contenus dans la zéolite pour les ions calcium. Cependant, la capacité d'échange ionique de la zéolite demeure élevée et permet de réduire la concentration en ion calcium libres dans le système d'eau blanche.

Nous avons aussi constaté que les conditions du milieu telles que le pH influencent grandement la dissolution du carbonate de calcium. À des pH acides, le carbonate de calcium est totalement dissous et provoque une augmentation des ions calcium dans le système. Il faut donc ajouter une plus grande quantité de zéolite dans le système pour réduire la concentration d'ions calcium pour obtenir des conditions optimales. De plus, sous des conditions alcalines, la dissolution de carbonate de calcium est réduite. Toutefois, sous de telles conditions, on assiste à un jaunissement de la pâte mécanique. C'est pourquoi, l'utilisation du carbonate de calcium doit avoir lieu sous des conditions plus neutres afin de limiter la dissolution de la charge minérale.

L'effet de la température a aussi été un paramètre majeur à l'étude dans le cadre de notre recherche. La température d'une eau blanche d'une machine à papier est toujours assez chaude, ce pour quoi nous voulions être certain que sous un tel environnement la performance n'en serait pas moindre. En effet, la capacité d'échange ionique semble être légèrement supérieure à des températures élevées. D'après la littérature, une température élevée favorise la dissociation à la surface des groupements hydroxyle de la zéolite

résultant d'une charge anionique supérieure, ce pourquoi on obtient une meilleure réduction de la concentration en ions calcium dans l'eau blanche.

De plus, l'ajout de matières dissoutes et colloïdales a aussi suscité une attention particulière à notre étude. Cependant, on a pu conclure que ce paramètre n'influence d'aucune façon la capacité de séquestration de la zéolite dans notre suspension fibreuse.

Afin de complexifier davantage notre milieu d'étude, nous avons procédé à l'évaluation de la performance de la zéolite dans une vraie eau blanche d'une machine à papier. Pour ce faire nous avons prélevé trois différents types d'eau blanche soit l'eau blanche pauvre, l'eau blanche clarifiée et l'eau blanche riche. À la lumière des résultats obtenus nous pouvons conclure que même dans un milieu complexe ou existe plusieurs interactions entre les matières colloïdales et les fibres, la capacité d'échange ionique n'était pas affecter et nous obtenions des concentrations résiduelles en ions calcium libre très acceptable dans un tel milieu.

Nous avons également étudié l'effet de la recirculation de l'eau blanche en présence de zéolite et de carbonate de calcium sur deux propriétés optiques lors de la fabrication d'une feuille de papier. Nous pouvons affirmer que l'effet de la recirculation de l'eau blanche n'affecte pas la capacité de séquestration de la zéolite 4A et que l'on réussit à maintenir une concentration assez faible dans le système. De plus, la combinaison acide phosphorique et zéolite 4A contribue à maintenir une concentration d'ions calcium très faible dans l'eau blanche. L'effet de la recirculation de l'eau blanche nous a aussi permis d'obtenir un gain supplémentaire de la blancheur et de l'opacité.

Globalement, il est possible d'en conclure que la zéolite 4A possède la capacité de séquestrer les ions calcium dans un système d'eau blanche et de recirculation d'eau blanche et que les différents paramètres étudiés n'influencent pas sa performance. On obtient aussi un gain de blancheur et de l'indice d'opacité. Les résultats de notre étude ne nous permettent pas de se prononcer sur l'aspect économique de ce nouveau système, par contre il faut tenir compte de l'amélioration qu'aura la zéolite sur la qualité du papier produit et de tous les autres aspects de fabrication que la zéolite pourra susciter. Nous

croyons cependant qu'on pourra éventuellement utiliser la zéolite dans les circuits d'eau blanche d'une machine à papier pour réduire la concentration d'ions calcium dans le système et pour améliorer la qualité du papier.

Bibliographie

- 1 Blay, C., Ain, R., «Les pigments blancs», cours TECH'2000 - Chimie de la partie humide, Sherbrooke, septembre (2000).
- 2 Scott, W.E., «Principles of Wet End Chemistry», TAPPI PRESS, Atlanta, (1996).
- 3 Smook, G.A., «Manuel du Technicien et de la Technicienne en Pâtes et Papiers», Cégep de Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec (1989).
- 4 Allen, L.H., «The Importance of pH in Controlling Metal-Soap Deposition», Tappi J., 71(1):61-64 (1988).
- 5 Alén, R., «Structure and Chemical Composition of Wood», Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, Helsinki, Book 3, Chapter 1, pp. 18-24 (2000).
- 6 Cossette, C., «La préparation du bois et les pâtes mécaniques», Cégep de Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, (1991).
- 7 Alén, R., «Structure and Chemical Composition of Wood», Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, Helsinki, Book 3, Chapter 1, p. 34 (2000).
- 8 Ain, R.L., Laleg, M., «Mill Experiences with Precipitated Calcium Carbonate (PCC) in Paper Containing Mechanical Pulp», Pulp Paper Can. 98(12): 172-176 (1997).
- 9 Beaudoin, R., «Introduction à la chimie de la section humide et additifs qui influencent les réactions chimiques de la section humide des machines à papiers», Tech'97, ATPPC, Hôtel Le Radisson Gouverneur Québec (Québec), 15 au 20 juin, (1997).
- 10 Denis, M., Doucet, J-P., «Le conditionnement des eaux industrielles selon BETZ», BETZ, (1993).

-
- 11 Sincero, A.P., Sincero, G.A., «Physical-Chemistry of Water and Wastewater», Alliance House, (2002).
 - 12 Linhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.J., et Lorz, R., «Anionic Trash : Controlling Detrimental Substances», Tappi J., 70(10) :79-85 (1987).
 - 13 Bower, D.F., «Effect of Closed Water System on Corrosion of Papermaking Equipment», Tappi J., 60 (10):71 (1977).
 - 14 Hua, X., «Effects of Neutral Papermaking on Brightness and on Bleaching Processes of Mechanical Pulps», Paprican Pulp and Paper Report No. 1496, (2000).
 - 15 Gill, R.I.S., «Developments in Retention Aid Technology», Paper Technology 32(8) :34-41 (1991).
 - 16 Hubert, J.M., «Kaolin Clays and Their Industrial Uses», Huber Corporation, New York, N.Y., Second Edition 1955.
 - 17 Jarvinen, R., Vahtila, M., Mannstrom, B., Sundholm, J.S., «Reduce Environmental Load in TMP», Pulp Paper Can., 81(3):39-43, 1980.
 - 18 Loranger, E., Chabot, B., «The Effect of Zeolite on Value-Added Paper Manufacturing», Pulp Paper Can., 105(3):29-32 (2004)
 - 19 Hua, X., Laleg, M., «Prevention of Mechanical Pulp Darkening Under Neutral Papermaking Conditions», Paprican Pulp and Paper Report No. 1400, (1998).
 - 20 Laurila-Lumme, A., Pakarinen, H., Leino, H.J., Aga, A., «Improved Papermaking Process», WO 99/35333, PCT/FI98/00558, (1999).
 - 21 Koppelman, M.H., Migliorini, I.K., «Improving the Quality of Newsprint with Fillers», Tappi J., 69(11):74-78 (1986).

-
- 22 Leino, H.J., «Stabilized Filler, its Production and Use», WO 00/47817, PCT/FI00/00053 (1999).
 - 23 Pang, P., Koultschayev, K.K., Englezos, P., «Inhibition of the Dissolution of Papermaking Grade Precipitated Calcium Carbonate Filler», Tappi J., 81(4):188-192 (1998).
 - 24 Polcin, J., «Nondestructive Bleaching of Highly Lignified Fibres (2): Effect of Sulfur Dioxide on Wood Chromophores», Vyskum. Prace Odboru Papiera Celulozy 30 (7/8) : V50 (1975).
 - 25 James, T.H., Weissberger, A., «Oxidation Process, XIII. The Inhibitory Action of Sulfite and Other Compounds in the Autoxidation of Hydroquinone and its Homologs», J. Am. Chem. Soc. 61:442 (1939).
 - 26 Gellerstedt, G., Pettersson, I., Sundin, S., «Light-induced and Heat-induced Yellowing of Mechanical Pulps», Svensk Paperstidn. 86: R157 (1983).
 - 27 Pang, P., Englezos, P., Deslandes, Y., Raymond, S., «Surface Analysis of Ground Calcium Carbonate Filler Treated with Dissolution Inhibitor», Ind. Eng. Chem. Res., 40: 2445-2451 (2001).
 - 28 Pakarinen, H., «Benefits of Using Carbon Dioxide in the Production of DIP Containing Newsprint», 9th PTS Deinking Symposium, H. Grossmann, G., Galland, E., Hanecker (eds.), Munich, (2000).
 - 29 Eklund, D., Lindström, T., «Paper Chemistry-An Introduction», DT Pap. Sci. Publ., Grankulla, Finland, 305 p. (1991).
 - 30 Kruger Inc. Trois-Rivières, Speciality Minerals «Precipitated Calcium Carbonate – The Present and Future in Groundwood Publication Grades» Trois-Rivières, Québec, (1999).

-
- 31 Pankow, J.F., «Aquatic Chemistry Concepts», Lewis Publishers, Michigan, United States, (1991).
 - 32 Ivanov, K., Gruber, E., Schempp, W., Kirov, D., «Possibilities of Using Zeolite as a Filler and Carrier for Dyestuffs in Paper», *Das Papier*, 50(7/8): 456-460 (1996).
 - 33 Jones, H.R., «Detergents and Pollution, Problems and Technological Solutions», N.J. Noyes data Corp., (1972).
 - 34 Kurzendorfer, C.P., Liphard, M., Rybinsky, W., Schwuger, M.J., «Sodium-Aluminium-Silicates in the Washing Process. Part. IX: Mode of Action of Zeolite A Additive Systems», *Colloid & Polymer Sci.*, 265: 542-547 (1987).
 - 35 Smart, L., Moore, E., «Solid State Chemistry - An Introduction», Chapter 7, 2nd Edition, Chapman & Hall, p.238-270 (1995).
 - 36 Vinje, M.G., Kuntz, G.P., « The Use of Naturally Occuring Materials to aid Pulp Mill Environment Control», PAPTAC 84th Annual Meeting, Montreal, pp. B1-B4, (1998).
 - 37 Rivard, J., «Utilisation des zéolites dans le blanchiment des pâtes mécaniques», M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, (2000).
 - 38 Rao, R., Kuys, K., Abbot, J., «The Role of Coated Paper and Filler in Flotation Deinking of Newsprint», *Prog. Paper Recycl.*, 5 (2) : 103-111 (1996).
 - 39 Abril, P. A., Suarez, R., Rodriguez, M., «Empleo de Zeolitas Sintéticas Como Cargas en Papeles de Bajo Gramaje», *Inv. Téc. Papel* 115 : 9-19 (1993).
 - 40 Bourrassa, C., «Études de l'influence de la technologie des microparticules avec les zéolites sur le traitement d'une eau usée de désencrage», M. Sc. Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, Québec (2000).

-
- 41 www.pqcorp.com
- 42 Chabot, B., Loranger, E., « Potentials of Zeolite Materials in the Production of Value-Added Papers », 5th Int. Paper Coating Chemistry Symposium, PAPTAC, Montréal, pp. 37-41 (2003).
- 43 Brouillette, F., Chabot, B., Morneau, D., Daneault, C., « Effect of Physicochemical Conditions on the Properties of Zeolite Microparticles », Microporous and Mesoporous Materials, 70:51-56 (2004).
- 44 Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T., «Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites», Wat Res., 31(6):1379-1382 (1997).
- 45 Loranger, E., «Impact de la zéolite dans la fabrication de papiers à valeur ajoutée», M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (2003).
- 46 Bouffard, S., Duff, S.J.B., «White Water Treatment Using Organically Tailored Heulandite Minerals, Tappi J., 82(7):178-184 (1999).